This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

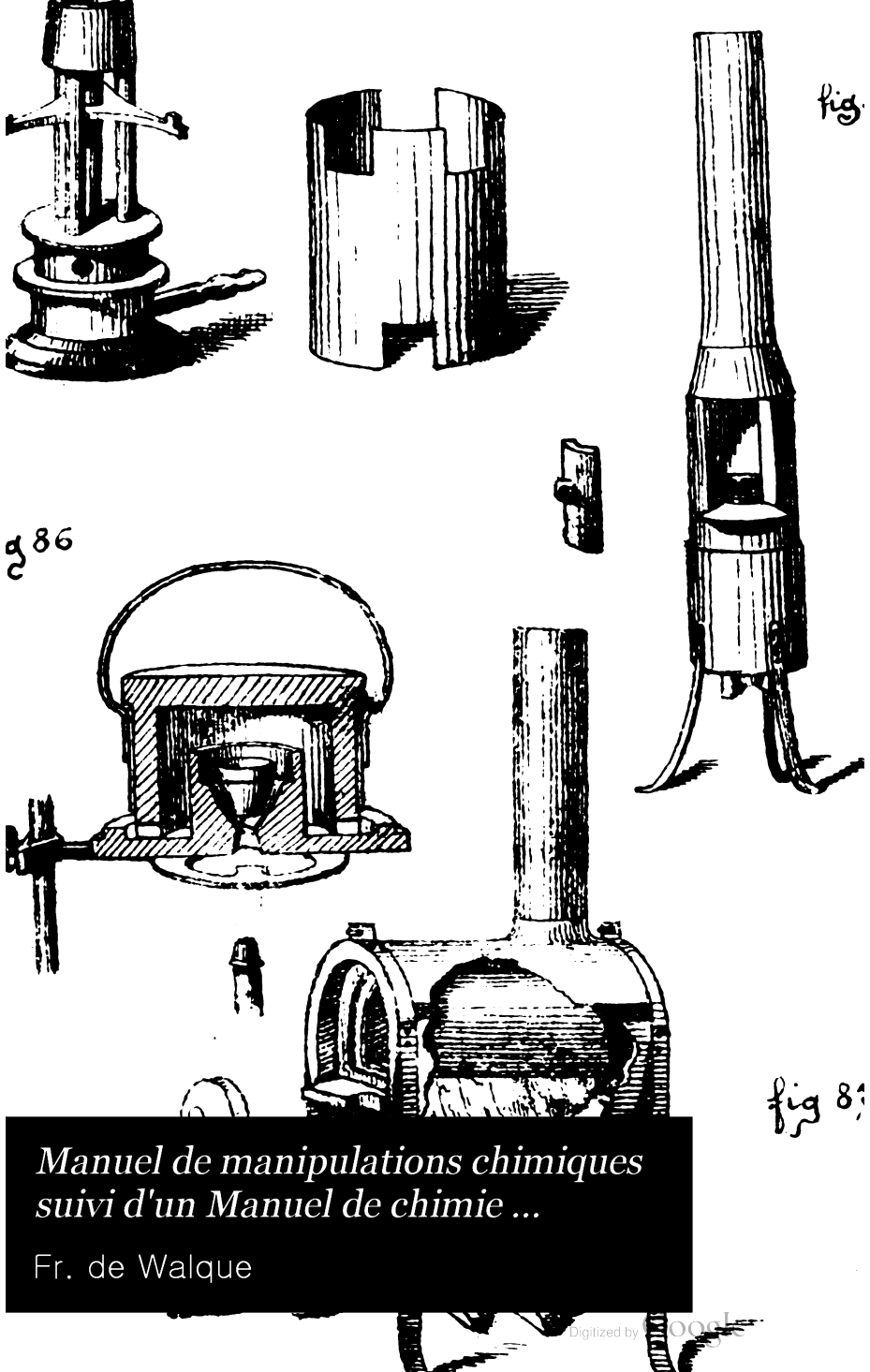
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

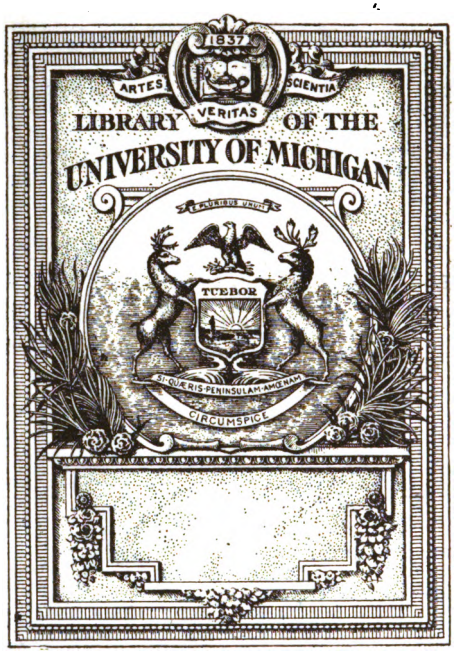
Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`



Manuel de manipulations chimiques suivi d'un Manuel de chimie ...

Fr. de Walque

Digitized by Google



Digitized by Google

Chemical Library
QD
61
.W219

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

MANIPULATIONS CHIMIQUES

ET

CHIMIE OPÉRATOIRE

Digitized by Google

Digitized by Google

25097

MANUEL

DE

MANIPULATIONS CHIMIQUES

SUIVI D'UN

MANUEL DE CHIMIE OPÉRATOIRE

PAR

FR. DE WALQUE,

INGÉNIEUR DES ARTS ET MANUFACTURES ET DES MINES,
PROFESSEUR ORDINAIRE A L'UNIVERSITÉ CATHOLIQUE DE LOUVAIN.

Ouvrage accompagné de nombreuses figures et d'un tableau en couleur.

LOUVAIN
Imprimerie de D. AUG. PEETERS-RUELENS, libraire-éditeur
Rue de Namur, 11, et rue de la Monnaie, 1

1884

Digitized by Google

Tous droits réservés.

Digitized by Google

PRÉFACE.

Depuis la loi de 1876 *sur l'enseignement supérieur, les élèves de la candidature en sciences naturelles et ceux de la candidature en pharmacie doivent s'exercer à des travaux pratiques de chimie. Nous avons ainsi dans nos laboratoires des élèves très nombreux et inexpérimentés que l'on doit guider de point en point. C'est dans le but de leur être utile que nous avons publié, en* 1878, *le* « Manuel de chimie opératoire » *dont une seconde édition a paru l'an dernier.*

Malgré tous les soins que nous avons mis à ne négliger aucun détail, nous avons pu nous rendre compte des difficultés de tous genres que les commençants rencontrent encore dans l'exécution de ces exercices.

D'autre part, nous donnons depuis dix-huit ans aux élèves de la première année d'études des Ecoles spéciales un petit cours de théorie des manipulations chimiques. *Ces élèves s'exercent durant le second semestre à des travaux pratiques. Nous avons pu constater une très grande différence entre ces deux catégories d'opérateurs, dans le montage des appareils et dans la réussite des opérations.*

Nous avons donc été amené à compléter le Manuel de chimie opératoire *par le* Manuel de manipulations chimiques, *qui contient la matière du cours théorique donné à nos Ecoles spéciales.*

Digitized by Google

En le publiant, nous croyons être utile, non seulement aux élèves de nos Ecoles, mais aussi aux étudiants de la Faculté des sciences, qui ne doivent suivre que les exercices pratiques dont il a été question plus haut ; ils y trouveront la solution de la plupart des questions qui les embarrassent dans leurs travaux.

Aujourd'hui, que les traités de chimie générale deviennent de plus en plus sobres de détails opératoires, ou même les excluent parfois complètement, il devient plus nécessaire que jamais de consacrer un cours ou un ouvrage spécial à ces matières, qui, depuis Lavoisier, formaient ordinairement un chapitre des ouvrages de chimie aussi bien que le sujet de traités spéciaux (1).

(1) Nous croyons utile de donner ici la liste des principaux ouvrages qui traitent de cette matière.

1. Traités de chimie dans lesquels un chapitre spécial est consacré à la description des opérations et des appareils.

LAVOISIER. *Traité élémentaire de chimie.* Paris, 1801, 2 vol.

THÉNARD. *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique.* 4e édition, Ve volume, 1824.

PERSOZ. *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire.* Paris, 1839, ch. XVI.

BERZÉLIUS. *Traité de chimie.* Bruxelles, 1844, tome IV.

BERTHIER. *Traité des essais par la voie sèche.* Liége 1847, 2 v.

BUNSEN. *Gazometrische Methoden.* Braunschweig, 1857.

GERHARDT et CHANCEL. *Précis d'analyse chimique quantitative.* Paris, 1859.

TOURNIER. *Nouveau manuel de chimie simplifiée.* Paris (sans date).

POGGIALE. *Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes.* Paris, 1858.

FRÉSÉNIUS. *Précis d'analyse chimique qualitative et Traité d'analyse chimique quantitative,* Paris 1867 et 1845.

ODLING. *Cours de chimie pratique,* trad. par Naquet. Paris, 1869.

Digitized by Google

INTRODUCTION

A LA CHIMIE OPÉRATOIRE.

—

OBJET ET DIVISION DU COURS.

La chimie est essentiellement une science expérimentale. La nature ne nous offre que peu d'éléments d'observation ; le plus souvent, les corps qui nous environnent sont dans un état stable, résultat des forces qui ont agi antérieurement, et les faits que nous pouvons observer se rapportent surtout à la physique. Si nous n'avions que ce champ d'études, nos connaissances chimiques seraient singulièrement bornées. Heureusement, nous avons en notre pouvoir mille moyens de faire naître de nouveaux phénomènes et de les étudier, c'est-à-dire d'expérimenter. Chaque substance, mise en contact successivement avec des corps nombreux, appelés pour cette raison *réactifs,* subit des réactions, c'est-à-dire des phénomènes particuliers et apparents, dus aux combinaisons ou aux décompositions qui s'opèrent dans les corps mis en présence.

Digitized by Google

Le cabinet d'études du chimiste est donc le *laboratoire* où il varie à l'infini ses *expériences*. Soit qu'il veuille vérifier un fait annoncé, ou contrôler par de nouveaux faits, une loi proposée, soit qu'il cherche à agrandir le champ de la science par de nouvelles recherches, le chimiste doit recourir à l'expérience. Le succès de ses recherches dépendra de sa manière d'opérer, de son habileté dans l'art d'expérimenter. Dans une expérience, il n'y a pas seulement le travail de l'intelligence, c'est-à-dire la manière de la concevoir et d'en tirer toutes ses conséquences légitimes : il y a encore l'exécution, le travail manuel, dans lequel l'adresse et les soins de tous genres que l'habitude inspire, ont une importance considérable.

Notre but est de faciliter l'acquisition de ces connaissances pratiques aux étudiants qui suivent les travaux de nos laboratoires.

L'étude des différentes opérations que le chimiste exécute habituellement, la description des appareils qu'il emploie, la connaissance des soins spéciaux que ces sortes de travaux exigent, feront le sujet des quelques pages qui vont suivre sous forme d'*Introduction*. Nous nous occuperons ensuite de la préparation des corps. Ces préparations font l'objet des *exercices de chimie pratique* que la loi de 1876 a si heureusement introduits dans les pro-

Digitized by Google

grammes d'études universitaires, comme complément des cours de chimie générale.

Pour que ces exercices produisent tous les fruits qu'on est en droit d'en attendre, il est nécessaire que l'étudiant connaisse d'une part les propriétés des corps qu'il va mettre en présence et de ceux qui se produiront dans leur réaction, de l'autre, la disposition et l'usage des appareils à employer pour l'opération. Le premier point concerne le cours de chimie générale; le second est du ressort du laboratoire. Ces sortes de connaissances ne s'acquièrent que par la pratique et notre rôle est de faire connaître à nos élèves ce que la pratique a enseigné à cet égard, de manière à leur éviter les tâtonnements et à les diriger dans l'exécution. Nous espérons que les notions succinctes que nous allons donner dans cette *Introduction* leur permettront de surmonter les premières difficultés et les guideront dans leurs travaux.

Il arrive souvent au chimiste de ne pas avoir sous la main tout ce qui, de prime abord, lui parait nécessaire pour l'exécution de l'expérience qu'il a en vue; il importe qu'il apprenne à s'en passer. Il faut, comme a dit un grand chimiste, que l'on sache « limer avec une scie et scier avec une lime. » Le plus souvent, on pourra tourner la difficulté, si l'on connait

Digitized by Google

bien le but de l'opération, la théorie de ce qui s'y passe et la disposition des appareils usuels.

Enfin, nous adressant à un nombreux auditoire, nous croyons devoir appeler toute son attention sur la nécessité, pour manipuler sans danger, tant pour soi que pour ses voisins, d'étudier les réactions avant de les produire et de prendre toutes les précautions que la prudence exige pour écarter tout danger éventuel. Nous ne pouvons trop insister pour que, avant chaque séance du laboratoire, l'étudiant se mette au courant de tout ce qui concerne les travaux qu'il va exécuter et qu'il n'oublie de prendre aucune des précautions que nous recommandons quand nous donnons les détails des diverses préparations à exécuter.

Une préparation préalable, tant au point de vue théorique qu'au point de vue opératoire, des opérations que l'élève va faire est d'ailleurs indispensable. C'est l'unique moyen de profiter largement des exercices pratiques que l'on a institués comme complément du cours de chimie générale.

Digitized by Google

OPÉRATIONS CHIMIQUES;

DESCRIPTION DES APPAREILS QUI SERVENT A LES EXÉCUTER.

Les opérations que le chimiste peut effectuer, sont habituellement divisées en *opérations par voie sèche,* dans lesquelles on emploie les corps à l'état solide et on les fait réagir à l'aide de la chaleur, et en *opérations par voie humide,* dans lesquelles on met en présence, à froid ou à chaud, des corps liquides ou dissous. Les manipulations des gaz constituent les *opérations pneumatiques* ou *gazométriques.*

Nous étudierons ces diverses opérations dans l'ordre suivant.

I. Opérations préliminaires.

a) **Travail du verre.**

b) **Division mécanique des corps, triage, tamisage.**

c) **Pesée des corps solides. — Pesée et mesurage des liquides et des gaz.**

II. Opérations de la voie sèche.

A) *Production de la chaleur.*

B) *Opérations diverses de la voie sèche :*

a) **Fusion, moulage, cristallisation par fusion.**

b) **Sublimation, cristallisation par sublimation.**

c) **Calcination, carbonisation.**

d) **Grillage, incinération.**

Digitized by Google

e) **Coupellation.**
f) **Réduction.**

III. Opérations de la voie humide.

a) **Solution, dissolution.**
b) **Précipitation, cristallisation par solution.**
c) **Décantation.**
d) **Filtration.**
e) **Évaporation.**
f) **Dessication.**
g) **Distillation.**

IV. Opérations pneumatiques.

Préparation, purification, conservation et manipulation des gaz.

Digitized by Google

I. OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES.

a) **Travail du verre.**

La plupart des appareils employés dans le laboratoire comprennent diverses parties de verre que le chimiste doit confectionner lui-même, et le plus souvent, au moment même où il en a besoin. Savoir travailler et façonner le verre est donc une vraie nécessité pour le chimiste qui ne veut pas être enrayé à chaque pas.

Le commerce fournit des tubes de verre de diverses grosseurs et épaisseurs et d'un mètre environ de longueur. Ce verre est du *verre ordinaire,* silicate double de calcium et de sodium, assez aisément fusible, ou bien du *cristal,* silicate double de plomb et de potassium. Malgré sa fusibilité plus grande, le cristal est rarement employé, par suite de la facilité avec laquelle le plomb qui entre dans sa composition, peut se réduire au contact des gaz réductifs de la flamme et former des surfaces miroitantes, noir bleuâtre, d'un fort vilain aspect et très-gênantes. Le cristal est d'ailleurs d'un prix beaucoup plus élevé; aussi, sauf des cas spéciaux, nous n'emploierons que des tubes de verre ordinaire.

Choix du verre. Nous choisirons ces tubes en verre bien fusible, d'une belle eau, sans

Digitized by Google

bulles, ni pierres, ni stries, en un mot, d'une vitrification parfaite, qu'annonce généralement un toucher bien lisse, nullement rugueux. Nous aurons soin aussi de ne les employer qu'après nous être *assurés de leur propreté,* tant à l'intérieur du tube qu'à l'extérieur.

Le travail de ces tubes exige le plus souvent qu'on les porte à une température assez élevée pour que le verre soit ramolli et façonnable.

Sources de chaleur. La température nécessaire peut nous être fournie par diverses sources, comme la lampe à alcool, simple ou à double courant, et la lampe d'émailleur; mais habituellement, on n'utilise dans nos laboratoires que la flamme d'un bec de gaz ordinaire, d'un bec Bunsen simple ou du chalumeau à gaz.

Le flamme *en papillon* d'un *bec ordinaire,* utilisé pour l'éclairage, sert souvent quand on veut courber des tubes de diamètre ordinaire. La flamme chauffe modérément sur une assez grande étendue, mais elle a l'inconvénient de déposer sur la courbure un peu de noir de fumée.

Le *bec Bunsen* (fig. 1, pl. I) est formé par un tube à orifice capillaire, dans lequel on fait arriver du gaz d'éclairage au moyen d'un tuyau de caoutchouc, raccordé à la distribution. Ce gaz, sortant de l'orifice capillaire, pénètre au bas d'un tube ou cheminée d'une

Digitized by Google

hauteur de 8 à 10 centimètres. Cette cheminée porte en même temps, à sa partie inférieure, deux larges orifices par où l'air, appelé latéralement par le jet de gaz, vient se mélanger à celui-ci; de sorte que, si l'on vient à allumer à la partie supérieure de ce bec, c'est un mélange de gaz et d'air qui s'enflamme et brûle avec une *flamme bleuâtre* très-chaude. Dans beaucoup de becs Bunsen, ces ouvertures du bas du tube peuvent être plus ou moins fermées au moyen d'un curseur (fig. 2, *a*); la coupe (fig. 2, *b*) de ce bec donne d'ailleurs tous les détails nécessaires pour bien comprendre cette disposition. Le curseur permet de régler la venue de l'air : s'il arrive trop d'air, l'inflammation du gaz se propage jusqu'au bas du tube, la *lampe brûle par dessous,* comme on dit habituellement, et ne chauffe guère que le bec, au détriment de l'opérateur, qui court risque de se brûler en prenant la lampe. L'air arrive-t-il, au contraire, en trop petite quantité, la flamme devient éclairante et fumeuse : dans cet état, elle ne chauffe que fort peu et présente, en outre, l'inconvénient de déposer du noir de fumée sur les objets que l'on y expose.

Pour obtenir une température supérieure à celle que peut fournir le bec Bunsen simple, on peut brûler une plus forte quantité de gaz

Digitized by Google

sous l'influence d'un courant d'air lancé par une soufflerie.

Le *chalumeau à gaz* (fig. 3) permet de réaliser cette combustion forcée; il sert le plus habituellement pour le travail du verre. La section (*b*, fig. 3) montre la disposition de ce chalumeau : le gaz y arrive par la tubulure H et l'air, lancé par un soufflet, y pénètre par la tubulure O pour aboutir à un tube conique central, à orifice très-petit. Cet orifice doit varier de dimension, suivant les flammes que l'on veut obtenir; aussi, les souffleurs de verre font-ils ordinairement cet ajutage en verre. Un curseur à extrémité conique permet, d'ailleurs, de régler la flamme qui doit être maintenue fixe, régulière et peu bruyante. Toute cette partie du chalumeau est assemblée sur un pied, au moyen d'un joint sphérique qui permet de donner au dard du chalumeau telle position que l'opérateur désire. Deux plaques partiellement creusées sont pressées par une vis contre les deux petites sphères du pied et du bec, qui fixe l'appareil dans la position voulue.

Le *soufflet* qui est employé pour lancer un courant d'air à travers ce chalumeau, doit fournir un courant continu, et, pour ce, il est à deux âmes, ainsi que cela est représenté par la fig. 4. Un soufflet cylindrique, simple, inférieur, est mû par une pédale et lance, à chaque

Digitized by Google

montée, l'air qu'il contient dans la partie supérieure, qui sert ainsi de réservoir d'air; un poids placé sur ce réservoir, ou un ressort en spirale, presse l'air qui y contenu et qui s'échappe alors, en jet continu, par un tube auquel on raccordera la tubulure O du chalumeau à gaz.

Souvent ce soufflet à pédale a la forme d'un soufflet ordinaire de forgeron et est fixé sous la table même de travail; cette table ne doit être ni peinte ni vernie mais doit être bien plane. L'opérateur, tout en manœuvrant ce soufflet au moyen du pied, conserve la liberté complète de ses mains.

Précautions à prendre pour travailler le verre. — Une précaution importante est de n'utiliser que des tubes bien *propres* et bien *secs*. On peut nettoyer l'intérieur des tubes au moyen de petites brosses cylindriques très-fines ou même avec de l'eau ou de l'alcool, si le diamètre est trop petit; il faut, en tout cas, avoir bien soin de sécher le tube en le tenant incliné au-dessus d'une source de chaleur, ou, si le tube est fermé, en renouvelant l'air au moyen d'un soufflet et d'un long tube effilé pénétrant jusqu'au fond de celui qu'il s'agit de sécher et qu'on chauffe.

—Le premier soin du chimiste qui veut travailler le verre, doit être d'obtenir une flamme

Digitized by Google

bien régulière et bien fixe. Pour cela, l'opérateur, commodément assis devant la table de travail, placera le chalumeau devant lui; la flamme sera dirigée droit en avant et de bas en haut, sous un angle d'une trentaine de degrés. La flamme obtenue doit être un peu bruyante, bien régulière et non tremblante; elle sera d'ailleurs de grandeur variable suivant le travail à faire.

—Le tube à travailler étant bien propre, l'opérateur, les deux avant-bras appuyés sur le bord de la table, tient le tube horizontalement de la main droite en le faisant rouler entre le pouce, d'une part, et les doigts, d'autre part. La main gauche soutient le tube de l'autre côté de la flamme, et, dans bien des cas, aide aussi au mouvement de rotation qui est *toujours* imprimé, sans hâte d'ailleurs, à tout tube que l'on échauffe, voir fig. 5.

— Quand on travaille des tubes minces, on peut sans inconvénient les introduire directement, même dans la partie la plus chaude de la flamme c'est-à-dire à l'extrémité extérieure du cône bleuâtre; mais il n'en serait pas de même, si les parois du tube sont quelque peu épaisses; alors, on doit prendre la précaution de le tenir pendant quelques instants, toujours en le faisant tourner, à quelque distance de la flamme et dans la direction de celle-ci. Plus

Digitized by Google

les parois des tubes seront épaisses, plus il y aura de précautions à prendre pour l'échauffement.

Dès que le verre est échauffé à un point suffisant, on sent qu'il se ramollit et l'on voit l'extrémité de la flamme du chalumeau se colorer, de plus en plus, en jaune, par suite du sodium coutenu dans le verre.

Les différentes opérations ne demandent d'ailleurs pas le même degré de ramollissement ni de chaleur; la pratique seule peut renseigner à cet égard. J'ajouterai seulement que la réussite de la plupart des opérations dépend essentiellement de la manière de chauffer le verre et qu'il ne faut pas espérer réussir dès la première fois.

— L'objet étant confectionné, on le retire graduellement de la flamme en continuant de tourner jusqu'à ce que le verre soit devenu consistant et suffisamment refroidi. Cette transition doit être d'autant plus lente que l'objet est à parois plus épaisses et plus inégales. On évitera aussi de déposer l'objet encore chaud sur des corps humides ou froids, surtout s'ils sont bons conducteurs du calorique. Parfois même l'on prendra la précaution de recouvrir l'objet façonné d'une couche de noir de fumée, ce qui amènera un refroidissement plus régulier.

Ces précautions générales étant connues,

Digitized by Google

examinons maintenant, en détail, les opérations fondamentales du souffleur de verre.

Ce sont : 1) *couper* un tube, 2) le *border*, 3) l'*évaser*, 4) l'*effiler*, 5) l'*étrangler*, 6) le *courber*, 7) le *sceller*, 8) le *souffler*, 9) le *percer* et 10) le *souder*.

Manière de couper les tubes. On peut couper un tube en déterminant une solution de continuité dans la surface, un trait, au moyen d'une lime, d'un couteau en acier fortement trempé ou d'un diamant. La rupture est, ensuite, déterminée par un coup sec ou, le plus souvent, en le tirant suivant son axe, tout en cherchant à le plier. Pour les tubes de gros diamètre, il faut faire l'entaille sur tout le pourtour du tube et souvent même s'aider d'un changement brusque de température en utilisant un dard effilé de chalumeau ou un charbon ardent. Le charbon de bois ordinaire convient peu, il s'éteint vite et fatigue beaucoup; on se servira avec plus d'avantage d'un charbon artificiel (1) dont la combustion se

(1) Voici la manière de confectionner un semblable charbon :

1° 40 gr. de gomme arabique sont dissous dans de l'eau, de manière à occuper 100 centimètres cubes.

2° 16 gr. de gomme adragante sont dissous à l'eau bouillante de manière à occuper 125 centimètres cubes.

3° On dissout 8 grammes de storax calamite dans 20 grammes d'alcool à 85°.

4° On dissout 16 grammes de benjoin dans 15 d'alcool à 85°.

Ces solutions sont mélangées avec soin, en remuant le tout

Digitized by Google

fait régulièrement, lentement et sans qu'il soit besoin de souffler.

Quand on doit couper des objets de plus grande dimension et à parois minces, détacher par exemple des fonds de cornue pour en faire des capsules, etc., on déterminera d'abord une solution de continuité par un trait de lime, de couteau ou de diamant puis, au moyen du charbon ardent, on conduira lentement la cassure dans telle direction qu'on le désirera.

Manière de border un tube. Quand on a coupé un tube, les arêtes de la section sont le plus souvent tranchantes et il faut toujours les rabattre au moyen de quelques coups de lime; parfois même on usera les bords à la meule pour les régulariser; mais, l'extrémité du tube sera bien plus solide, si l'on prend la précaution de border le tube, c'est-à-dire de ramollir les arêtes jusqu'à commencement de fusion.

Pour cela, l'extrémité du tube est introduite dans la flamme du chalumeau, on tourne le tube et quand l'extrémité de la flamme est devenue bien jaune, le tube est alors au rouge et on le peut retirer : toutes les arêtes saillantes ont disparu. On doit éviter d'ailleurs de chauf-

dans un mortier; on y ajoute 100 à 110 grammes de charbon de bois tendre passé au tamis de soie et l'on travaille la masse de façon à obtenir une pâte cohérente et bien homogène, qu'on roule en bâtons de 8 à 10 millimètres de diamètre, entre deux plaques de verre saupoudrées de charbon de bois.

Digitized by Google

fer trop fort ou trop longtemps de peur de rétrécir l'orifice du tube.

Manière d'évaser un tube. On a souvent besoin d'avoir des tubes à ouverture évasée; pour les obtenir, le tube étant coupé à section bien droite, on échauffera l'extrémité, comme s'il s'agissait de border, mais à un degré de température un peu plus élevé. Puis, tenant le tube de la main gauche, on le retire de la flamme pendant qu'on tient de la main droite une espèce de couteau, fig. 6, dont la pointe forme un angle d'une cinquantaine de degrés; on place cette pointe obliquement contre l'intérieur du bord à évaser, on fait ensuite tourner le tube sur lui-même, sans le dévier de sa position primitive, mais en pressant légèrement contre la pointe du couteau. La rotation de ce tube demande quelque habileté, il faut avoir soin que l'axe du tube reste toujours bien en place et dans la même direction, sinon l'évasement serait irrégulier.

Dans certains cas, au lieu d'un couteau, on peut prendre un morceau de charbon de bois, fig. 8, dont l'extrémité est taillée en forme de cône. Le tube étant chauffé, on introduit le cône dans l'extrémité à évaser et l'on tourne le charbon rapidement sur lui-même tout en donnant une faible pression.

Enfin, on peut aussi remplacer ce cône en

Digitized by Google

charbon par une petite cage conique formée de fil de fer assez rigide. Ce petit outil est cependant moins aisé à manier que le cône en charbon.

Manière d'effiler un tube. On peut avoir à effiler un tube ou en son milieu ou à son extrémité. Pour l'effiler au milieu, on chauffe le tube, en le tournant continuellement dans la partie la plus chaude de la flamme, de manière à l'amener à la température rouge-cerise; on l'ôte alors de la flamme sans cesser de le faire tourner, puis, on l'étire, *sans hâte ni précipitation,* en ligne droite, de manière que les deux bouts de tube et la partie effilée soient bien sur le même axe.

Pour effiler un tube à son extrémité, il faut chauffer le bout, puis en approcher alors un petit bout de tube de verre que l'on y fait adhérer; ensuite on opère, comme ci-dessus.

Remarquons, d'ailleurs, que, dans l'un et l'autre cas, la partie effilée sera d'autant plus régulière qu'une plus grande partie du tube aura été échauffée; c'est donc la grandeur de la flamme du chalumeau que l'on devra régler en conséquence.

Manière d'étrangler un tube. On peut arriver à diminuer le diamètre intérieur du tube, tout en conservant le diamètre extérieur, en chauffant le tube dans la zone où l'on veut opérer

Digitized by Google

l'étranglement. Le tube étant chaud, on presse légèrement les deux extrémités l'une contre l'autre, un bourrelet se forme; on continue à chauffer au rouge cerise puis, plaçant le tube sur une planche bien plane et non peinte, on le fait rouler sur lui-même de manière à l'avoir bien droit et à faire disparaître le bourrelet, fig. 10, pl. 2. Un peu d'habitude est nécessaire pour bien juger de la grosseur à donner au bourrelet : s'il est trop gros le tube s'obstruera complètement.

On peut aussi étrangler un tube en conservant la même épaisseur à la paroi du tube; on chauffera celui-ci et on l'étirera très-légèrement dans la flamme même; l'étranglement sera ainsi fort vite obtenu, fig. 9.

Manière de courber un tube. C'est une des opérations qu'on a le plus souvent à faire. Pour les tubes de diamètre ordinaire qui servent pour le dégagement des gaz, il suffit de maintenir dans la flamme, en tournant constamment le tube, et de manière à échauffer régulièrement, une longueur de tube de quelques centimètres. Le tube bien ramolli est retiré de la flamme et on lui donne la courbure voulue en tenant la concavité de l'angle formé par les deux extrémités tournée vers l'œil de l'opérateur. Cette dernière observation est surtout importante quand il s'agit de courber un

Digitized by Google

tube plusieurs fois sur lui-même ; c'est la seule manière d'éviter les plans gauches, c'est-à-dire d'obtenir qne tous les éléments du tube coudé soient dans un seul et même plan.

Pour courber les tubes, on emploie avec avantage la flamme en papillon des becs ordinaires d'éclairage.

S'il s'agit de courber des tubes de plus forte dimension et à paroi mince, il faudra souvent, pour bien réussir, fermer une extrémité du tube, effiler l'autre, faire comme ci-dessus, puis, tout en courbant, souffler légèrement par la partie effilée de manière à éviter les plissements du tube. On fera d'ailleurs disparaître ces inégalités et on régularisera ainsi la section intérieure en réchauffant les parties vicieuses puis en soufflant avec précaution jusqu'à avoir relevé la partie aplatie.

Sauf les cas exceptionnels, il faut éviter de faire des courbures trop vives et trop courtes ; il est préférable de réunir les deux côtés droits du tube par une courbure en arc de cercle que souvent on obtient en chauffant et courbant à plusieurs reprises. De la sorte, on évite toute diminution de section du tube courbé, fig. 15.

Manière de sceller un tube. Pour sceller un tube à son extrémité, il suffit, pour les tubes de mince diamètre, d'exposer, en tournant, le bout du tube à la flamme ; les bords fondent, se

Digitized by Google

rapprochent de l'axe du tube et le tube est vite fermé.

Seulement, si l'on se borne à cela, il y aura trop de verre à l'extrémité scellée et souvent même le simple refroidissement amènera une rupture. On fera donc bien de fermer le tube en effilant légèrement d'abord, puis, faisant fondre au dard de la flamme la partie effilée et détachant l'excédant. La partie scellée est alors en pointe et il y a, au bout de cette pointe, une petite boule de verre massif. On chauffe cette extrémité, puis on souffle *légèrement* afin d'éviter une trop grande accumulation de verre que l'on répartit uniformément. De la sorte, on obtient un verre scellé à son extrémité d'une façon régulière et dont les parois, à la partie scellée, ne seront pas plus épaisses qu'ailleurs, fig. 12.

On a parfois besoin de sceller un tube aux deux extrémités, soit pour conserver certaines substances ou pour obtenir certaines réactions. Un tube ayant été scellé, avec toutes les précautions possibles, à une extrémité sera effilé en étirant sur une petite longueur ; cela étant fait, on laissera bien refroidir. Puis, la substance ayant été introduite, il s'agit de sceller : ce que l'on fera au moyen d'un dard fin du chalumeau dirigé sur la partie effilée du tube. Si le tube renferme un liquide bouillant à

Digitized by Google

basse température, on devra prendre des précautions spéciales pour éviter l'échauffement de ce liquide pendant l'opération.

Manière de souffler une boule. Pour souffler une *boule au bout d'un tube,* on prend le tube de la main droite renversée, c'est-à-dire le dos vers la table, et l'on échauffe, en tournant toujours le tube sur son axe, à trois ou quatre centimètres de son extrémité. Le verre se ramollit bientôt, puis de la main gauche on saisit cette extrémité, on étire légèrement, puis, avec le dard du chalumeau, on coupe la partie effilée qui se scelle. L'on chauffe ensuite l'extrémité pointue de manière à arrondir cette extrémité où le verre tend à s'épaissir. On continue à tourner l'extrémité dans la flamme du chalumeau jusqu'à ce que le verre soit au rouge bien vif; on sort alors le tube de la flamme et, toujours en tournant, on souffle légèrement de manière à produire un renflement sphérique au bout du tube, renflement que l'on portera à un diamètre double de celui du tube.

Cela fait, on reportera le tube dans la flamme de manière à l'échauffer tout contre la petite boule qui y existe déjà et, sans discontinuer de tourner, on arrive à donner à cette partie du tube une température rouge vif, avec ramollissement qu'un peu d'habitude permet vite d'apprécier; on retire le tube et, en le tournant

Digitized by Google

toujours, on souffle de manière à produire un nouveau renflement de diamètre égal à celui de la petite boule.

On a ainsi accumulé une masse de verre suffisante pour la boule qu'on veut obtenir. On reporte alors ces deux petites boules accolées l'une à l'autre dans la flamme du chalumeau que, pour cela, on fait un peu plus large. Toute cette masse de verre étant bien échauffée et ramollie, on la retire sans discontinuer de tourner et l'on souffle, sans précipitation et parfaitement à son aise, sans souffler trop fort ni tourner trop vite. Pour éviter de se fatiguer les poumons, on soufflera comme on doit le faire avec le chalumeau à bouche, par la pression des joues.

De la sorte, avec quelqu'exercice on arrivera vite à souffler des boules de quelques centimètres de diamètre.

Notons que si le verre n'est pas régulièrement chauffé et que si l'on ne prend pas la précaution de souffler hors de la flamme, le renflement est irrégulier. Il en est de même si l'on ne tourne pas en soufflant, car alors le courant d'air vient refroidir le dessous plus que le dessus de la boule et celle-ci se souffle déformée vers le dessus, comme l'indique la fig. 11.

Souffler une boule au milieu d'un tube est

Digitized by Google

une opération déjà plus difficile, car l'on doit arriver à centrer exactement la boule sur l'axe des deux bouts du tube. Pour réussir cette opération, on étirera d'abord une extrémité du tube à 6 ou 8 centimètres et l'on scellera l'extrémité effilée; puis après quelques instants de refroidissement, on prend le tube de la main droite, entre les doigts d'une part et le pouce de l'autre, le dos de la main tourné vers la table, puis de la main gauche on *soutient* l'extrémité effilée entre le pouce et l'index *sans la fixer,* l'extrémité effilée pouvant tourner dans le pli de jonction du pouce et de l'index. On peut ainsi faire tourner très-régulièrement le tube dans la flamme, et dès que la température suffisante est atteinte, on porte à la bouche, par un mouvement rapide et aisé, l'extrémité ouverte tenue par la main droite, en maintenant les deux bouts du tube sur le même axe et en tournant toujours, on souffle un petit renflement d'un diamètre double environ de celui du tube. On reporte dans la flamme le tube pour échauffer tout à côté de ce premier renflement et on fait de même un second renflement.

On élargit alors la flamme, en laissant arriver un peu plus de gaz, on échauffe bien la partie intermédiaire en continuant de tourner; les deux renflements se ramollissent et l'on

Digitized by Google

souffle de nouveau pour n'avoir plus qu'une seule boule dont le verre sera bien épais et bien régulier.

On pourra avoir une boule applatie ou allongée si, en soufflant, on presse ou on étire un peu au moyen de la main gauche.

Pour souffler une *boule entre deux pointes,* on prendra un tube assez gros qu'on effilera à ses deux extrémités en laissant une partie de 1 à 2 centimètres de tube, à diamètre non réduit. De ces parties effilées ayant 8 à 10 centimètres de longueur, une est scellée, l'autre est ouverte.

On chauffe, en tournant, la partie du tube dont le verre épais va servir de matière à la boule et l'on obtient comme précédemment, soit directement, soit en passant par deux boules plus petites, une boule soufflée entre deux pointes.

Manière de percer un tube. Si le tube ou objet à percer est à paroi très-mince, on peut le percer en prenant une petite baguette de verre plein dont on chauffe une extrémité au rouge blanc et qu'on applique aussitôt sur la partie qui doit être percée et qui y adhère de suite. On laisse refroidir, on donne un petit coup sec, la petite baguette se détache emportant avec elle toute la partie où elle adhérait. Les angles du trou sont alors tranchants et en les présen-

Digitized by Google

tant à une flamme douce, on en fait fondre les arètes. Au lieu de laisser refroidir la baguette, on peut étirer; il se forme ainsi une petite tubulure que l'on coupe et dont l'ouverture peut être régularisée à la lime ou à la flamme.

On peut cependant opérer plus sûrement et plus rapidement, en exposant directement à un dard effilé la place où l'on veut percer. On souffle alors légèrement, après avoir scellé ou bouché l'autre extrémité du tube, et il se produit un petit renflement. On expose de nouveau cette proéminence à la flamme; en soufflant lentement, pendant que cette partie est échauffée, le trou se perce très-vite.

Au lieu de souffler pendant que l'objet est encore dans la flamme, on peut échauffer fortement l'extrémité du renflement produit, puis retirer et souffler avec force; il se produit une boule irrégulière qui crève et le tube est percé; on enlèvera les bavures à la lime ou sur une meule à aiguiser.

Quand l'objet à percer est à parois épaisses, aucun de ces moyens ne réussit et il faut alors recourir au forêt, avec intermédiaire d'huile de thérébenthine. C'est une opération que l'on ne fait guère dans les laboratoires.

Manière de souder les tubes. Pour cette opération, plus encore que pour les précédentes, il faut autant que possible éviter de souder

Digitized by Google

des espèces de verre différentes; le retrait n'est pas le même au refroidissement.

Deux tubes peuvent être soudés l'un à l'autre, soit bout à bout, soit à angle droit.

Si l'on veut souder bout à bout deux tubes de même diamètre, on effile et on ferme une des extrémités d'un des tubes à souder, puis les deux bouts à souder étant coupés bien droit, fig. 17, on les chauffe jusqu'au rouge franc, on les juxtapose en pressant légèrement, en ayant soin de les conserver dans le même axe et ils se soudent.

On chauffe ensuite la suture en tournant dans le dard du chalumeau; le verre s'étant bien ramolli, on souffle légèrement un commencement de boule, puis on étire peu à peu en tournant le tube, de façon à conserver l'uniformité dans le diamètre. Une soudure opérée de la sorte est solide et ne craint pas les variations de température.

Si les deux tubes à souder sont de diamètre différents, on étirera le plus gros de manière à le ramener au diamètre du plus petit, fig. 18. Ayant coupé le tube en cette place, on continuera comme pour la suture de deux tubes de même diamètre.

— S'agit-il de souder un tube sur un autre à angle droit, on étire d'abord une des extrémités du tube pricipal ou le plus gros, et l'on scelle l'extrémité du tube effilé.

Digitized by Google

On expose ensuite, à la pointe du dard du chalumeau, la place du tube sur laquelle doit se souder le tube secondaire, puis, le verre y étant bien au rouge, on souffle légèrement pour y produire une proéminence; on expose de nouveau l'extrémité de cette proéminence au dard du chalumeau et l'on souffle en tenant le tube dans la flamme pour *percer* le tube. Cela étant fait, on prend de la main droite le petit tube à souder et de la main gauche le tube principal dont l'extrémité ouverte est fermée par l'index. Les deux parties à souder sont mises dans la flamme et quand elles sont bien rouges, on les accole; puis retirant le tout ensemble, on souffle légèrement par le tube tenu de la main droite, en étirant un tant soit peu.

— S'il arrivait que la soudure ne fut point parfaite, on pourrait y remédier : la pointe du dard du chalumeau ayant échauffé la partie défectueuse, on pourra d'ailleurs régulariser la forme en soufflant avec précaution comme il vient d'être dit. Il va sans dire que pendant tout ce temps, l'index de la main gauche doit maintenir fermée l'extrémité ouverte du tube principal. Cette ouverture pourrait aussi être obstruée par un petit bouchon, un peu de cire ou autrement.

Si, après avoir opéré la soudure de deux tubes ou d'un tube à un autre objet creux,

Digitized by Google

il arrivait qu'une ouverture restât béante et qu'on ne put la fermer par simple refoulement, on pourrait y remédier en y appliquant un peu de verre au moyen d'un tube auxiliaire chauffé jusqu'à avoir sa pointe à l'état de fusion. On réchauffe ensuite toute la suture, on souffle et on étire légèrement pour régulariser les épaisseurs de verre, ce qui est essentiel pour avoir des soudures durables.

— On peut avoir à *souder un tube à une boule*. Pour cela, la boule étant en verre assez épais, on la présente à l'extrémité du dard du chalumeau pour chauffer la place où le tube doit être soudé, puis on la retire et on souffle légèrement pour produire une proéminence; on chauffe de nouveau le sommet en soufflant sans retirer de la flamme et on perce ainsi la boule. Le tube à souder est alors chauffé à son extrémité, ainsi que les bords de l'orifice fait à la boule; on accole; on réchauffe; puis, fermant le tube de la boule au moyen de l'index et retirant de la flamme, on souffle légèrement en étirant, comme s'il s'agissait de la soudure de deux tubes ordinaires.

On peut aussi souffler des tubulures d'une autre manière. On prend une baguette de verre plein qu'on chauffe jusque commencement de fusion et on applique l'extrémité ainsi fondue sur la boule, à l'endroit où l'on veut avoir une

Digitized by Google

tubulure; on souffle ensuite dans la boule en étirant la baguette avec précaution. On peut ainsi, avec quelque exercice, donner les formes les plus variées.

Quand on aura acquis assez d'habitude pour réussir les opérations fondamentales que nous venons de passer en revue, on pourra, sans difficulté, confectionner des appareils divers plus ou moins compliqués. Mais qu'on n'oublie pas que, si le travail du verre n'est point difficile, il exige la connaissance de divers tours de mains qu'on ne peut décrire et que la pratique permet seule d'acquérir.

Montage des appareils.

Maintenant, que nous savons couper, courber, etc. les tubes qui sont nécessaires dans le montage des appareils destinés aux préparations chimiques, disons quelques mots de l'assemblage des diverses parties de ces appareils.

Le plus souvent les tubes sont réunis aux appareils au moyen de bouchons ou de tubes en caoutchouc.

Les *bouchons* sont en liége ou en caoutchouc; ils servent à boucher les appareils ou à y fixer les tubes. Les bouchons en caoutchouc sont employés par le chimiste tels que le commerce les livre : ils sont d'un usage fort commode et nous ne nous en occuperons pas davantage. Les bouchons de liége doivent être façonnés

Digitized by Google

par le chimiste pour l'usage auquel ils doivent servir; ainsi, le commerce nous les fournit généralement cylindriques, de divers diamètres. Pour le bouchage, il faut que les bouchons puissent pénétrer facilement dans les goulots et fermer hermétiquement. Pour cela, il est bon de les tailler coniquement, avec cette précaution cependant que la conicité soit faible (fig. 20, pl. 3); le petit diamètre du bouchon devant être égal au diamètre intérieur du goulot qu'il s'agit de boucher, la hauteur du bouchon sera de 1 1/2 à 2 fois ce même diamètre. Si la conicité est trop forte, le bouchon ne reste pas fixé sur le goulot et se soulève de lui-même par suite de l'élasticité du liége. Quoiqu'il en soit, on le façonne en coupant au moyen d'un couteau large et bien tranchant, en observant qu'il faut, en coupant, donner un mouvement de va et vient au couteau; *on scie plutôt qu'on ne coupe.*

On peut, si c'est nécessaire, régulariser la surface coupée au moyen d'une *rape* ou espèce de lime plate, à larges entailles (fig. 21, et fig. 23). On peut même, au moyen de cette rape, se dispenser du couteau. Dans l'un comme dans l'autre cas, il est nécessaire de donner une section bien circulaire au bouchon, lequel doit d'ailleurs être choisi bien sain, sans fissure ni raies noires et autant que possible bien homogène dans toute sa masse.

Digitized by Google

Le liége est souvent dur et est alors difficilement introduit dans la tubulure qu'il doit occuper : on lui donnera la souplesse nécessaire, en le pressant entre les doigts ou entre des pinces spéciales, presse-bouchons de diverses formes, fig. 24 et fig. 25.

Quand le bouchon doit servir à relier un tube à un goulot ou tubulure d'un appareil, il faut d'abord percer le bouchon d'un trou d'un diamètre un peu plus faible que celui du tube qui doit y pénétrer, afin que le tube y entre *à frottement doux* et qu'il ne laisse aucun interstice entre lui et le bouchon. Le frottement ne doit pas être trop dur, parce qu'alors il n'est pas rare qu'on casse le tube en voulant le faire entrer dans le trou du bouchon, et souvent alors l'opérateur se blesse plus ou moins gravement. Nous recommandons par conséquent de bien faire attention à cette opération, qui est *une de celles qui occasionnent le plus d'accidents* aux commençants ; une bonne précaution est de tenir le tube à introduire *entre le pouce et la deuxième phalange de l'index,* parallèlement à cette phalange, et *jamais dans la paume de la main.* On est souvent tenté d'opérer de cette dernière manière, surtout quand les tubes sont coudés : rien n'est plus dangereux. Notons aussi que la courbure n'est pas toujours bien faite et

Digitized by Google

que le verre y est par conséquent peu résistant; on ne doit donc *jamais* presser le tube dans le bouchon en le tenant par la partie courbée.

Les trous dans le bouchon se font de diverses manières : ou bien au moyen du *perce-bouchons,* ou au moyen de la lime ronde, dite *queue de rat*. Nous ne mentionnerons le fer chauffé au rouge que pour dire que le fer chaud carbonise le bouchon sur une épaisseur plus ou moins forte et lui fait perdre son élasticité justement dans la place où elle doit être la plus grande pour que le tube soit fixé d'une manière bien étanche sur le bouchon.

Le perce-bouchons est un outil fort commode et qui, entre les mains d'un chimiste soigneux, se conserve longtemps en bon état. Le perce-bouchons est essentiellement un tube étiré en tôle mince, de laiton généralement : une des extrémités de ce tube est aiguisée et bien tranchante; l'autre extrémité a ses bords ou bien retournés ou bien munis d'une petite plaque soudée perpendiculairement au tube, l'ouverture de celui-ci restant libre. Divers tubes de ce genre, de diamètre de plus en plus petit et pénétrant l'un dans l'autre, forment une série qu'on désigne aussi sous le nom de *perce-bouchons,* fig. 22.

S'il s'agit de percer un bouchon, on choisit

Digitized by Google

d'abord dans la série un perce-bouchons d'un diamètre un peu moindre que celui du tube qui doit pénétrer dans l'ouverture et le tenant de la main droite, on le place sur le liége, tenu de la main gauche, au point où le trou doit être percé, et dans la direction que le trou doit avoir; puis, on presse le tube tranchant en le faisant tourner sur lui-même d'un mouvement de va-et-vient. Le tube métallique pénètre ainsi dans le bouchon et en enlève un cylindre de liége qui se loge dans son intérieur; on peut alors retirer le tout et le bouchon est percé. Le perce-bouchon est ensuite débarassé du morceau de liége au moyen d'une tige rigide. Si le trou fait dans le liége est de diamètre assez grand, on en retire ainsi un morceau cylindrique, qui pourra parfois servir pour boucher des orifices de petit diamètre.

Cet appareil fort commode ne peut cependant être utilisé dans un laboratoire où se trouvent de nombreux élèves commençant l'étude de la chimie et nous préférons mettre entre les mains de ceux-ci la petite lime ronde, dite *queue de rat*. Cette lime bien effilée, d'un diamètre maximum de 5 à 6 millimètres, s'enfonce aisément à travers le bouchon (1) dans la

(1) Le commerce fournit aussi de petites limes rondes spéciales, dont l'extrémité est taillée comme une vis à bois bien effilée. Ces

Digitized by Google

place et dans la direction que doit avoir le trou; on retire ensuite la lime, on l'enfonce de nouveau et en quelques coups, le bouchon est percé; on agrandit alors le trou jusqu'au diamètre désiré en limant le bouchon, qu'on fait d'ailleurs tourner sur lui-même, de manière à avoir un trou bien cylindrique et bien centré.

Il est à recommander de faire d'abord le ou les trous dans le bouchon avant d'ajuster celui-ci sur le goulot ou sur la tubulure qui doit le recevoir.

— Les tubes servent souvent à faire communiquer diverses parties d'appareil. Quand des raisons spéciales ne s'y opposent pas, il est préférable que ces diverses parties ne forment pas un tout rigide, mais soient au contraire reliées par des joints flexibles. Au lieu de mettre un seul tube en verre reliant les deux parties, on fera mieux d'adapter un tube à chacune, puis de réunir les extrémités de ces deux tubes par l'intermédiaire d'un bout de tuyau de caoutchouc, d'un diamètre approprié à celui des tubes qu'il s'agit de joindre. Si les deux tubes sont de même diamètre, il n'y a guère de difficulté, fig. 26. Si l'un de ces tubes est plus gros que l'autre, le tube de

limes permettraient de percer plus aisément le bouchon, mais la pointe en est bien fragile et elles coûtent trop cher pour qu'on les conseille.

Digitized by Google

caoutchouc devra cependant serrer sur le petit et pouvoir encore se placer sur le gros; c'est dans ce cas surtout qu'il faut avoir soin de border (voir page 15) les extrémités des tubes, si l'on ne veut s'exposer à déchirer le tuyau de caoutchouc.

Si le tube de caoutchouc est un peu trop large, il ne serre plus sur le tube de verre et le joint n'est pas étanche. On peut le rendre étanche au moyen d'une ficelle qui permettra de fixer d'une manière solide et hermétique le tuyau élastique sur le tube de verre.

La manière de placer cette ficelle est indiquée par la fig. 27. On serre ensuite plusieurs tours de ficelle et l'on passe le bout *b* (fig. 28) dans la boucle, puis on tire par le bout *a* jusqu'à ce que le brin *b* ait pénétré sous les spires serrées; on coupe alors les deux bouts et le joint obtenu est propre et fort solide.

On peut aussi opérer plus simplement, comme l'indiquent les fig. 29, 30 et 31; mais le joint n'est guère aussi solide que le précédent.

— Pour fixer solidement un bouchon sur le goulot d'un appareil, on peut utiliser le nœud que l'on emploie pour les bouteilles à bière : les figures 32, 33, 34 et 35, en indiquant les divers degrés d'avancement de la confection du nœud, le feront comprendre plus aisément qu'une longue explication.

Digitized by Google

Observations générales. Pour être bien fait, le montage des appareils exige des soins matériels de tous genres. On peut se poser comme règle d'avoir un appareil qui réponde au but que l'on veut atteindre aussi complètement et aussi simplement que possible.

Pour cela, quand, pour la première fois, on se propose de faire une opération, il est nécessaire de bien savoir ce que l'on veut obtenir, de quels appareils on peut disposer et d'étudier, au préalable, non seulement les prescriptions spéciales qui ont rapport à l'opération en vue, mais aussi les propriétés particulières des corps à mettre en présence et de ceux qui vont se former. Ces prescriptions, nous les donnons dans ce *Manuel* et les propriétés des corps seront étudiées dans le cours même de chimie générale.

C'est là le meilleur, et même le seul moyen, de réussir complètement et d'acquérir les connaissances scientifiques que l'on a en vue en faisant des exercices pratiques de chimie. Nous recommanderons aussi de noter sur un carnet de laboratoire les péripéties de l'opération, les résultats obtenus ainsi que les observations que le travail pratique aura suggérées.

La propreté et l'ordre sont deux qualités essentielles d'un bon chimiste; il faut donc veiller que tout soit propre, que la table de

Digitized by Google

travail et le laboratoire en général soient toujours parfaitement en ordre. Tout flacon ou produit doit être étiqueté avec soin et l'on doit, dans le laboratoire plus qu'ailleurs, observer l'ancienne maxime, *tout objet doit avoir une place et chaque objet doit être à sa place.* De la sorte, point de temps perdu en recherches inutiles ni d'accidents provenant de fâcheuses méprises.

b) DIVISION MÉCANIQUE DES CORPS, TRIAGE ET TAMISAGE.

Les réactions chimiques ne se passant qu'au contact intime des corps, on comprend qu'une des premières opérations que, pour favoriser l'action chimique, l'on doive faire subir aux substances à mettre en présence, doit être la *division mécanique,* c'est-à-dire la réduction des ces substances en particules ténues.

On conçoit aussi que les procédés à recommander et les instruments à utiliser doivent varier d'après la nature même des substances à diviser et d'après le degré de ténuité qu'il s'agit d'obtenir.

On se servira donc, suivant les cas :

1° d'*instruments tranchants ;*

2° de *limes* ou *de râpes ;*

3° d'*appareils de concassage, de broyage, de pulvérisation* ou *de porphyrisation.*

Digitized by Google

Instruments tranchants. — Les instruments tranchants sont utilisés quand on a affaire à des substances plus ou moins fibreuses, charnues, etc. qui ne sont pas assez friables pour se laisser concasser. Ainsi le *couteau* ou les *ciseaux* serviront à diviser les matières charnues, les tiges et les feuilles des végétaux. La *scie* transformera en *sciure* plus ou moins fine, les bois plus durs, les os, la corne, etc. tandis que, pour obtenir des morceaux de tôle métallique, l'on se servira avec avantage des *cisailles*.

Limes et râpes. — La *lime* servira à obtenir de la *limaille* de la plupart des métaux. Certains de ceux-ci, trop mous, *graissent la lime,* comme on dit vulgairement; les entailles de la lime se remplissent de métal et la lime est alors sans action et doit être nettoyée pour pouvoir servir encore. On se gardera donc de vouloir obtenir de la limaille de ces métaux, de l'étain par exemple, et l'on devra recourir à d'autres procédés.

La *râpe,* espèce de lime à entailles plus grossières, servira pour obtenir de la *râpure* de bois secs, d'écorces, etc.

Le râpage peut aussi être exécuté au moyen d'autres râpes, en tôle percée dont les bavures, produites par déchirement, ont un effet d'arrachement considérable. Ces râpes sont utili-

Digitized by Google

sées dans l'économie domestique pour râper le sucre et servent dans les laboratoires surtout pour obtenir de la râpure de pommes de terre, de betteraves, de fruits charnus, etc. On donne le nom de *pulpe* à cette râpure d'une consistance de boullie et l'opération est parfois désignée sous le nom de *pulpation*, mais plus souvent sous le nom de *râpage*.

Enfin, on se sert parfois aussi de petits moulins, analogues à nos moulins à café, pour obtenir des poudres ou farines plus ou moins grossières de grains, fèves, etc.

Concassage. — Le *concassage* appelé aussi *contusion*, c'est-à-dire la division par le choc d'une masse solide en fragments plus ou moins volumineux, sert ou pour obtenir des fragments d'une grosseur déterminée, ou pour pouvoir opérer ultérieurement le *triage* des divers fragments d'après leur nature. C'est ce qu'on doit souvent faire quand la masse concassée n'est pas homogène, mais renferme des aggrégations de différentes substances. Ce cas se présente le plus souvent dans certains minerais accompagnés de gangues.

L'instrument le plus simple à employer pour le concassage est le *marteau*. On pose la matière à concasser sur une enclume, sur un tas d'acier, ou sur une pierre résistante et l'on frappe à coups secs avec le marteau. Pour

Digitized by Google

éviter que les fragments ne soient projetés au loin, on fera bien d'envelopper de papier ou de tôle mince le morceau à casser, surtout si la substance est dure, précieuse ou de petit volume.

On concasse aussi souvent en frappant avec un pilon tenu verticalement sur la matière placée dans un *mortier*.

Pulvérisation, broyage et trituration. — Pour la réduction des matières en poudre plus ou moins fine ou *pulvérisation,* on se sert spécialement de *mortiers*.

Les mortiers sont de forme haute, fig. 36, ou de forme basse, fig. 37; les premiers servent surtout à *piler,* à *concasser,* comme nous venons de le dire par les chocs répétés du pilon sur la matière qui se trouve dans le mortier. Les mortiers de forme basse servent surtout à *broyer,* à *triturer* par le frottement plus ou moins énergique du pilon contre la paroi du mortier. On n'oubliera pas d'ailleurs que, pour avoir des poudres fines, il ne faut mettre dans le mortier que peu de substance à la fois.

La matière dont sont faits ces mortiers est fort diverse : pour les mortiers à piler, on a la fonte, le fer, l'acier, le bronze; pour les mortiers à triturer, le fer, le porphyre, l'agate, le marbre, le biscuit, la porcelaine et le verre.

Il ne faut pas oublier, si l'on fait usage de mor-

Digitized by Google

tiers métalliques, que, par l'opération même, surtout si l'on agit sur des corps durs, il peut se détacher des parcelles métalliques du mortier qui se mêlent à la poudre obtenue et en altèrent la pureté. Si la parcelle métallique est du fer ou de la fonte, on peut la séparer au moyen d'un bon aimant, mais si c'est du bronze, on ne peut recourir qu'aux agents chimiques, et le plus souvent on ne peut utiliser ceux-ci par suite de leur action sur la substance pulvérisée.

Les mortiers de porphyre, ainsi que ceux d'agate, sont fort durs et résistent en général bien aux agents chimiques, les derniers sont de petite dimension et de forme fort aplatie, fig. 42; ils servent surtout à la porphyrisation.

Les mortiers de marbre sont souvent utilisés dans les officines pour réduire en bouillie ou pulpe les plantes dont on veut extraire le suc. On les emploie aussi pour pulvériser certaines matières salines tendres.

Les mortiers de biscuit, de porcelaine et de verre sont spécialement employés pour la pulvérisation des sels ou des pierres *étonnées* par le feu (1); ces substances, en général, n'ont

(1) Bien des substances trop dures pour pouvoir être pulvérisées dans un mortier (le quarz, le verre, par exemple), peuvent devenir très-friables quand on les *étonne* par le feu, c'est-à-dire qu'après les avoir chauffées au rouge blanc, on les plonge subitement dans l'eau froide. Cet *étonnement* fait fendiller la pierre en tout sens et la rend fort friable.

Digitized by Google

pas d'action chimique sur la matière dont ils sont formés.

Les mortiers de biscuit sont d'un très-bon usage si la pâte du biscuit est bien compacte, non poreuse et pas trop rugueuse; dans le cas contraire, ils sont très-difficiles à laver et ont toujours un aspect malpropre.

Les mortiers de porcelaine et ceux de verre ont, l'un et l'autre, l'inconvénient d'être fort polis, ce qui nuit à la rapidité de la pulvérisation et l'on est dans l'habitude, quand on a un mortier neuf, d'y broyer pendant quelque temps un peu de sable fin et dur, qui dépolit légèrement la surface et la rend très-convenable pour le broyage.

— Dans le cas où la substance à réduire en poudre est tout à fait sans cohérence (par exemple la magnésie blanche, la craie de France, etc.), on peut en obtenir très-facilement une poudre en frottant la substance sur le tissu d'un tamis de toile métallique ou de crin.

— On se sert aussi souvent pour concasser et même pour pulvériser des substances dures, qu'on ne veut pas s'exposer à perdre, du mortier d'Abich, mortier en acier, formé de trois pièces qui entrent à frottement doux l'une dans l'autre, ainsi que le montre la fig. 43. La partie B ayant été introduite dans le creux de A, qui forme le fond, on y met la substance

Digitized by Google

à broyer, puis le mandrin C dans B, puis, le tout étant posé sur une enclume ou autre objet résistant, on frappe le mandrin C à coups de marteaux.

— Quand on pile dans un mortier une substance délétère, ou à poussière très-légère, une bonne précaution à prendre est de couvrir le mortier avec un essuie-mains, une peau ou même avec un couvercle en bois percé d'un trou pour laisser libre passage au pilon. On peut aussi, dans certains cas de ce genre, prendre la précaution d'humecter la matière à pulvériser.

— Il y a certains autres cas particuliers qu'il est bon de connaitre. Ainsi, nous avons vu qu'on ne pouvait obtenir de limaille d'étain au moyen de la lime; le commerce fournit, par contre, des feuilles d'étain fort minces : si l'on veut avoir de l'étain en poudre fort fine, il suffira d'envelopper du sucre blanc ou du sel marin en cristaux avec une feuille d'étain, et de broyer le tout dans un mortier; profitant ensuite de la solubilité du sucre ou du sel, on pourra aisément obtenir la poudre métallique débarassée de l'intermède utilisé (pulvérisation par *intermède).*

— Un autre cas bien particulier est la pulvérisation du phosphore. On sait que le phosphore doit être conservé sous l'eau; il n'est

Digitized by Google

pas friable; le moindre frottement à l'air l'enflamme. Pour obtenir du phosphore en poudre très-fine, on mettra le phosphore à pulvériser dans un ballon contenant de l'eau aux deux tiers de son volume. On ferme le ballon avec un bon bouchon; on chauffe ensuite l'eau jusqu'à ce que le phosphore soit en fusion. On agite alors : le phosphore liquide se divise en globules d'autant plus petits que l'agitation est plus énergique. Si on continue encore l'agitation en mettant le ballon sous un filet d'eau froide, la température descendra en dessous du point de fusion du phosphore. Celui-ci se solidifiera en globules très-ténus qui, au repos, se rassembleront au fond du ballon.

— On peut aussi avoir certaines grenailles métalliques de plomb, d'étain etc. Ces métaux versés fondus dans une boite de bois, dont l'intérieur a été frotté de craie, sont agités violemment jusqu'à refroidissement.

Triage et tamisage. — On peut avoir à trier les fragments ou grains, soit d'après la grosseur, soit d'après la nature des morceaux.

Par le *tamisage,* on peut séparer d'une poudre des éléments de différentes grosseurs en choisissant convenablement les *tamis,* fig. 39. Ces tamis sont généralement en toile métallique (fort altérable dans les laboratoires), en crins, en parchemin ou en soie; les mailles, de

Digitized by Google

divers degrés de finesse, déterminent la grosseur de la poudre qui passe à travers.

Pour tamiser, on prend le produit de la pulvérisation, ce qui se trouve dans le mortier, qu'on détache au moyen de *spatules* de forme diverses, fig. 38 et 41, ou d'un carton mince et résistant, puis on passe au tamis. Le refus du tamisage est remis dans le mortier; on broie et on tamise de nouveau, en répétant ces opérations jusqu'à ce que tout le morceau qu'on devait réduire en poudre, ait passé à travers le tamis. Cette manière d'obtenir une poudre de grosseur déterminée est la seule à utiliser quand le fragment à broyer n'est pas homogène, quand c'est, par exemple, un minerai où la partie utile est agrégée à de la gangue. Pour que la poudre obtenue représente bien la nature du morceau, il est nécessaire que *tout ait été broyé et passé à travers le tamis* et que la poudre obtenue ait été parfaitement mélangée après le tamisage. La différence de dureté des différentes parties fait que celle qui est la première broyée est la plus friable et que le refus du tamisage est formé spécialement de la matière la plus dure.

Il faut aussi éviter de pousser avec le doigt la poudre contre le tamis, car cette manœuvre ouvre la maille et les grains passent trop gros.

— Quand on a à tamiser une poudre délétère

Digitized by Google

ou très-légère, on fera sagement de munir le tamis d'un couvercle et d'un fond en parchemin. Ce fond et ce couvercle sont construits comme des tamis dont le tissu est remplacé par une peau pleine; ils s'adaptent à frottement doux.

— Le *triage* a pour but de séparer, d'après leur nature, les fragments plus ou moins ténus qui sont mélangés mécaniquement. Les morceaux peuvent souvent être triés grain par grain, à la main ou à la pince, quand les différences de nature sont visibles à l'œil nu, ou même à la loupe. On peut, si l'une des substances est magnétique, la séparer au moyen d'un aimant. Si les substances mélangées ont des densités notablement différentes, on peut en obtenir la séparation en les agitant dans l'eau puis laissant déposer : la matière la plus lourde gagnera le fond. Au lieu d'eau, on pourra se servir de solutions plus ou moins denses *qui ne réagissent point sur la poudre dont il s'agit de faire le triage*. C'est ainsi que l'on peut séparer des minéraux d'une densité déterminée en agitant la poudre de la substance qui les contenait dans des solutions, d'abord de densité plus faible, puis de densité plus forte que celle du minéral à séparer. On se sert souvent, dans ce but, de la solution d'iodure mercurique dans l'iodure de potassium,

Digitized by Google

dont la densité peut atteindre 2,77, ce qui permet de séparer les feldsphaths d'avec des minéraux plus lourds, pyroxènes, amphiboles, etc. La solution de boro-tungstate de cadmium peut arriver à une densité de 3,28 et laisse flotter le péridot. Des liquides d'une densité supérieure à 4,00 peuvent être obtenus par la fusion du chlorure de plomb simple ou mélangé de chlorure de zinc.

—Au lieu d'opérer ainsi, on peut aussi laver sous un courant d'eau, en donnant de petites secousses en sens contraire de la marche de l'eau. Enfin, si les substances mélangées se délayent en partie dans l'eau ou contiennent des grains assez ténus pour y rester longtemps en suspension, on peut, au moyen de la *lévigation,* séparer ces parties ou ces grains ténus d'avec d'autres substances qui se précipitent promptement. La lévigation permet souvent aussi, dans le cas d'une substance homogène, de classer en poudres de diverses grosseurs et d'obtenir, dans le laboratoire comme dans l'industrie, des poudres d'une ténuité extrême, rivalisant avec les poudres obtenues par *porphyrisation;* il va sans dire qu'on ne peut appliquer ce procédé qu'à des substances non solubles dans l'eau.

Voici, d'ailleurs, comment se pratique la *lévigation.* La matière pulvérulente étant en-

Digitized by Google

core dans le mortier, on y ajoute de l'eau de manière à remplir à moitié le mortier, puis on agite bien le tout avec le pilon ; on laisse reposer un instant, on *décante* alors le liquide avec toute la masse en suspension dans un vase d'une dimension de trois ou quatre fois le volume du mortier. Après cette décantation, il reste dans le mortier un résidu ; on ajoute de nouvelle eau, on broie avec le pilon pour bien mélanger, on laisse encore reposer, puis on décante et l'on ajoute ce second liquide au premier.

On peut répéter cette opération encore une ou deux fois, jusqu'à ce que l'eau ne soit plus troublée et il reste alors dans le mortier la partie la plus dense ou la plus grosse.

L'eau qui est dans le vase et qui a entraîné toute la poudre en suspension, est alors agitée avec soin ; on laisse reposer quelques instants puis on décante dans un second vase ; il restera dans le premier un résidu qui s'est précipité pendant le temps de repos ; c'est une poudre plus grossière ou plus dense que toute la partie qui a été entrainée en suspension par l'eau. On comprend qu'en continuant de la sorte, on finira par obtenir des poudres d'une ténuité extrême, qui ne se déposent qu'avec lenteur.

Cette opération est basée sur ce principe, que les corps abandonnés à l'action de la gravité

Digitized by Google

dans un liquide tranquille éprouvent une résistance à leur chûte, résistance proportionnelle à leur surface. Il en résulte que 1°, à volumes égaux les grains les plus lourds tombent le plus promptement, et 2°, à densités égales, les grains les plus volumineux tombent les premiers, et 3°, qu'à densités et volumes égaux, les particules qui offrent le plus de surface, les particules écailleuses ou de forme irrégulière tombent le plus lentement.

Au lieu d'opérer toutes ces décantations et ces lavages successifs, on peut laver sous un filet d'eau et faire passer le courant d'eau chargée de matières en suspension dans une série de vases étagés : au bout d'un certain nombre de vases, le liquide passera clair et le fond de chaque vase sera occupé par une poudre de plus en plus fine, si la matière est homogène, et de plus en plus légère, si la masse mise en suspension contenait des substances de densité différentes. Les poudres obtenues par ce procédé sont désignées sous le nom de poudres lévigées; ainsi, craie lévigée, colcotar lévigé, émeri lévigé, etc.

Porphyrisation. — La pulvérisation suivie de tamisages ne donne jamais des grains aussi régulièrement ténus que les poudres lévigées, qu'on ne peut d'ailleurs obtenir quand on n'a pas suffisamment de matière à sa disposition.

Digitized by Google

Il est cependant quelques opérations de la chimie qui réclament des poudres d'une ténuité extrême, telle qu'en les frottant entre les ongles, ou en les mettant sous la dent, on ne ressente pas l'impression de grincement que produit un grain perceptible. Pour obtenir une poudre semblable, on soumet la masse préalablement broyée et tamisée à la *porphyrisation*. Cette opération a été ainsi appelée parce qu'anciennement on l'effectuait avec un appareil de porphyre, composé d'une plaque et d'une molette conique (fig. 40), dont le bord circulaire, un peu arrondi, laissait mieux pénétrer sous elle la matière à porphyriser. Les peintres utilisent encore parfois cet appareil pour le broyage de leurs couleurs; le couteau-spatule, fig. 41, sert à ressembler, de temps en temps, la masse au centre de la plaque.

Dans les laboratoires, on se sert surtout maintenant du mortier en agate de forme basse (fig. 42) pour porphyriser de petites quantités de matière.

Ces mortiers, par l'usage, s'enduisent parfois d'une légère pellicule de la substance qu'on y a porphyrisée. Pour enlever cette pellicule, on est souvent obligé d'y broyer avec de l'eau un peu de sable à grains fins et anguleux. Il est souvent plus rapide de faire un nettoyage à l'acide.

Digitized by Google

— Pour terminer, disons qu'on peut encore obtenir des poudres très-ténues par des procédés qui, pour ne pas rentrer dans la division mécanique, n'en sont pas moins d'un usage fréquent; nous voulons parler de la précipitation chimique. La poudre ainsi obtenue se désigne souvent sous le nom de *poudre précipitée chimiquement*. Ainsi, le blanc fixe précipité n'est autre chose que le sulfate de baryum obtenu par la précipitation d'une solution de chlorure de baryum ou moyen de l'acide sulfurique; etc.

Pulvérisation de liquides. — Pour l'obtention de particules très-ténues de liquides, dans le laboratoire comme dans l'industrie, on utilisera parfois des *pulvérisateurs* qui lancent du liquide et de l'air mélangés à travers un tube plus ou moins capillaire, pour en former une espèce de brouillard, tenant en suspension le liquide à un état de ténuité extrême. Il y a plusieurs variétés de ces pulvérisateurs, que tout le monde utilise pour les essences parfumées et qui sont parfois d'un usage fort commode pour certaines opérations, surtout celles où l'on doit faire réagir des liquides sur des gaz.

Digitized by Google

c) PESÉE DES CORPS SOLIDES. PESÉE ET MESURAGE DES LIQUIDES ET DES GAZ.

Les réactions chimiques se font toujours entre des quantités définies des corps réagissants. Aussi, une des opérations que l'on a le plus souvent à faire dans les laboratoires, c'est la *pesée* ou détermination des poids des corps. On doit peser, soit pour déterminer le poids des matières que l'on va faire réagir, soit pour trouver le poids des produits obtenus dans les réactions.

Pour les gaz et pour les liquides, la détermination du poids est le plus souvent remplacée par une détermination de volume qui a l'avantage d'être plus rapide et dont la précision, moins grande, suffit dans la plupart des cas.

La *balance*, étudiée déjà dans le cours de physique, est l'instrument que le chimiste emploie pour la pesée.

On doit avoir dans le laboratoire diverses balances, les unes pour peser rapidement et sans grande exactitude, les autres, dites *de précision*, pour peser d'une manière rigoureuse.

Les premières sont de simples *trébuchets* qui

Digitized by Google

peuvent peser jusque 250 grammes à un centigramme près. S'il faut peser des quantités plus considérables, (jusque 10 ou 15 kilos), on a les balances Roberval, à plateaux accessibles de toutes parts. Elles ne brillent pas par l'exactitude ni la sensibilité, mais elles sont d'un usage fort commode et elles ont remplacé généralement les grosses balances de forme ordinaire.

Les poids que l'on emploie sont les poids ordinaires. On a des jeux de poids en laiton de 1 à 500 grammes ou à 1 kilogramme; les poids supérieurs sont en fonte et les subdivisions du gramme jusqu'au centigramme sont également en laiton.

La *balance de précision* sert pour les déterminations rigoureuses que l'on doit faire dans les recherches ou les analyses chimiques. Nous rappellerons ici les conditions auxquelles une bonne balance doit satisfaire. Elle doit être *sensible,* c'est-à-dire qu'une différence des plus minimes, une fraction de milligramme, entre les charges des plateaux la fasse trébucher; elle doit être *exacte,* c'est-à-dire qu'elle conserve un équilibre parfait quand les deux plateaux sont chargés de poids égaux; et elle doit être *constante,* c'est-à-dire que pour un même corps pesé à plusieurs reprises, on obtienne toujours des résultats identiques.

Digitized by Google

Les conditions d'*exactitude* d'une balance sont :

1° *égalité parfaite des deux bras du fléau.* Les balances sont parfois munies de vis de rappel qui agissent sur les couteaux supportant les plateaux ; mais il est à conseiller de n'y pas toucher, car quelque mince que soit le pas de la vis, on ne sait guère régler par ce moyen et le remède est pire que le mal ; il vaut mieux retourner la balance au contructeur ou employer le système des *doubles pesées*. L'égalité parfaite des deux bras du fléau est d'ailleurs difficile à conserver : un simple rayon de soleil peut échauffer inégalement les deux bras et, par une dilatation inégale, modifier les longueurs.

2° Le centre de gravité du fléau doit être sur une verticale rencontrant l'axe de suspension et plus bas que cet axe.

La *sensibilité* d'une balance est liée aux conditions suivantes.

1° Les trois couteaux sur lesquels sont suspendus le fléau et les deux plateaux, doivent être sur une même plan horizontal.

2° Le centre de gravité doit être *un peu* au dessous du point de suspension : trop bas, la balance est *lourde* ou *paresseuse,* trop haut jusqu'à coïncider avec l'axe de suspension, la balance est *folle*. On peut modifier la position

Digitized by Google

du centre de gravité au moyen d'une petite masse mobile sur une tige taraudée et fixée au milieu de l'arête supérieure du fléau.

3° Le fléau doit être *long*.

4° Il doit être *léger*. La légèreté ne doit pas être obtenue au dépens de la rigidité, sans quoi le fléau se courberait et la condition reprise au 1° ne serait plus remplie.

5° Le *frottement* de l'axe de suspension doit être *à peu près nul*; c'est pourquoi dans les balances de précision, la suspension est faite par des couteaux tranchants reposant sur des plans d'acier ou d'agate.

6° Une *longue aiguille* sert à rendre bien sensibles de faibles oscillations.

Toutes ces diverses conditions ne peuvent pas se vérifier avec une égale facilité. On se borne le plus souvent à vérifier si la balance oscille librement, ni trop vite ni trop lentement, sous les différents poids qu'elle peut supporter, si elle trébuche facilement et si, l'équilibre étant établi, on peut retourner le fléau ou faire passer les poids d'un bassin dans l'autre sans rompre l'équilibre.

La balance de précision est d'ailleurs toujours renfermée dans une cage vitrée, reposant sur trois vis calantes qui permettent, au moyen d'un niveau à bulle d'air, d'assurer l'horizontalité du fléau.

Digitized by Google

— Les poids dont on se sert avec les balances de précision, sont également des *poids de précision*, qui doivent être toujours maniés avec précaution, au moyen d'une pince, et être conservés, autant que possible, dans des boites à l'abri des diverses causes d'usure et d'altération.

Les jeux de poids de 1 gramme à 1 kilogr. sont généralement en bronze ou en laiton poli, parfois en laiton doré, ce qui n'est pas à recommander. La dorure galvanoplastique est trop mince et n'empêche pas l'oxydation; le mercure qu'on manipule souvent dans les laboratoires, altère trop facilement la surface dorée. Quelques boites contiennent des poids en agate; d'autres ont leurs poids formés de petites ampoules de verre soufflé assez solide, contenant du mercure et auxquelles on a donné la forme des poids ordinaires. Ces poids sont moins sujets à l'oxydation, mais ont le grand inconvénient d'être fort fragiles.

Pour les subdivisions du gramme on a aussi des boites contenant les poids suivants :

1 poids de 1 gramme	2 poids de 2 centigrammes
1 » » 5 décigrammes	1 » » 1 »
2 » » 2 »	1 » » 5 milligrammes
1 » » 1 »	2 » » 2 »
1 » » 5 centigrammes	1 » » 1 »

Ces subdivisions du gramme sont habituellement formées de lames de platine minces;

Digitized by Google

mais, pour les subdivisions du centigramme, la minceur doit être telle qu'il devient fort difficile de les manier sans les froisser ou en briser d'imperceptibles fragments. Ces subdivisions du centigramme sont parfois en fil de platine, mais il est mieux de les avoir en fil d'aluminium dont la densité beaucoup plus petite permet de donner des dimensions suffisantes aux poids les plus petits. On se sert beaucoup aussi de boites de poids dont le gramme et ses subdivisions sont en aluminium. Pour ces poids, plus encore que pour ceux de platine, le maniement doit se faire avec la pince, que, d'ailleurs, chaque boite contient et l'on doit veiller à ne pas écorner les poids minces, car on sait que l'aluminium laminé est cassant. On n'oubliera pas non plus que le chlore les attaque vivement.

Tous ces poids, subdivisions du gramme ou multiples du gramme, doivent être vérifiés par le chimiste. La vérification ne consiste pas à s'assurer que le gramme est bien le poids équivalent à celui d'un centimètre cube d'eau prise à son maximum de densité, mais elle porte surtout sur la décimalité des poids. Ainsi, on vérifiera par la balance en mettant 1 gramme sur un plateau et sur l'autre le poids 5 décigrammes, 2 poids de 2 décigr. et le poids 1 décigramme; puis on équilibrera le poids du décigramme par ses subdivisions, etc.

Digitized by Google

On opérera de même pour les multiples du gramme.

Cette vérification donnera au chimiste la certitude que le milligramme de sa boite est bien la millième partie de son poids de 1 gr., que son centigr. en est la centième partie, etc.; c'est tout ce qu'il faut.

Tels sont les instruments, mais outre une bonne balance et de bons poids, il faut, pour avoir une bonne pesée, que le chimiste possède de l'habileté, de l'adresse et de la patience.

— La ténuité des subdivisions du centigramme en rend le maniement incommode et peu sûr; aussi, préfère-t-on généralement se servir du *cavalier milligramme* qui permet, quand la balance est d'ailleurs suffisamment sensible, de juger des fractions de milligramme.

On appelle cavalier milligramme un petit morceau de fil de platine ou de laiton doré, pesant un centigramme et contourné de manière à pouvoir être placé à cheval sur le balancier (fig. 44).

Placé sur un plateau, il fait équilibre à un poids de 1 centigramme posé sur l'autre. Si on le place sur le fléau, il sera équilibré par un poids variable d'après la position qu'il occupera sur le fléau (théorie du levier). La longueur du fléau entre le couteau d'oscillation et le couteau de suspension des plateaux, étant

Digitized by Google

divisée en dixièmes (voir fig. 45), le cavalier équilibrera des poids de 1, 2, ... 9 milligr. suivant qu'il sera placé sur la 1re, 2e, ... 9e division et comme ces divisions sont suffisamment éloignées pour qu'on puisse les subdiviser, voire au jugé, en dix parties, on peut ainsi avoir des dixièmes de milligramme d'une manière assez précise et fort commode.

Le maniement de ce cavalier milligramme se fait de l'extérieur de la cage vitrée au moyen d'une tige à glissière, munie d'un crochet qui peut saisir le cavalier par la petite boucle pour le faire chevaucher à droite ou à gauche jusqu'à équilibre parfait. La cage restant fermée, l'équilibre se fait plus rapidement à l'abri des courants d'air.

— Au lieu de cette disposition, certains constructeurs adaptent au fléau de la balance un demi cercle gradué, horizontal et très-léger; un indicateur mobile est adapté au dessus du fléau, normalement à l'aiguille indicatrice des oscillations; cet indicateur peut se déplacer autour de son axe et son poids est tel que, placé au dessus de la 1re, 2e, ... 10e division à droite du cercle gradué, il fait l'effet de 1, 2, ... 10 milligrammes placés sur le plateau droit, et la même chose quand on place l'indicateur sur le quadrant gauche du demi cercle gradué (v. fig. 46).

Digitized by Google

Le maniement de cet *indicateur milligramme* est aisé et se fait au moyen d'une tige courbée à ressort qu'on peut abaisser et tourner de l'extérieur de la cage. S'il y a un reproche à adresser à cette disposition, c'est que les subdivisions du milligramme ne peuvent être données avec une approximation aussi grande qu'avec le cavalier milligramme, dont le maniement est moins commode.

Pesée des corps solides. — Indiquons maintenant la manière de peser avec une balance de précision *bien exacte*.

Il faudra d'abord vérifier si elle oscille librement et si les deux plateaux se font bien équilibre.

La balance étant ensuite fixée sur ses fourchettes, le corps à peser est mis sur le plateau de gauche (1) et l'on met sur le plateau de droite les poids que l'on suppose nécessaires pour obtenir l'équilibre. On abaisse alors les fourchettes et l'on vérifie ce qui en est; on fait les additions ou soustractions de poids en ayant soin chaque fois de relever le fléau dans sa position de repos, et l'on continue ainsi jus-

(1) Il est à recommander de s'habituer à mettre toujours le corps à peser dans le même plateau; cela permet, même si la balance n'est pas exacte, d'avoir des poids, peut-être trop haut ou trop bas, mais tous dans le même rapport, de sorte que les résultats d'une analyse, par exemple, pourront être aussi exactement évalués que si l'on s'était servi d'une balance exacte.

Digitized by Google

qu'à équilibre parfait, ou du moins jusqu'à ce que les oscillations de l'aiguille soient telles que le o partage l'angle des oscillations de droite et de gauche en deux parties égales. Le maniement des poids se fait toujours au moyen de la pince et le milligramme intervient comme nous l'avons indiqué ci-dessus.

On compte alors les poids d'après les vides de la boite, puis de nouveau, comme contrôle, en les replaçant dans la boite. Ce résultat doit être *inscrit immédiatement* dans le carnet. Il représente le poids, abstraction faite du volume d'air déplacé dont on ne tient pas compte, sauf dans quelques cas tout à fait spéciaux.

— Dans les laboratoires où de nombreux élèves travaillent, on ne peut jamais compter sur des balances exactes et nous conseillons d'opérer par *double pesée* (méthode de Borda), de la manière suivante :

Le corps à peser est mis dans le plateau de droite; on équilibre avec un *contrepoids* quelconque, placé dans le plateau de gauche. L'équilibre obtenu, on enlève le corps à peser et on le remplace par des poids de la boite en utilisant, s'il y a lieu, le cavalier milligramme. L'équilibre étant de nouveau obtenu, on compte les poids; ceux-ci, même avec une balance à bras inégaux, représentent exactement le poids du corps.

Digitized by Google

Cette méthode semble demander deux fois plus de temps, puisqu'il y a deux équilibres à obtenir; mais, dans la pratique, surtout dans les analyses, on fait souvent plusieurs pesées consécutives de la même substance et il ne faut alors que trois équilibres pour deux pesées, quatre équilibres pour trois, etc.

— Une variante de la méthode de Borda est la pesée par *substitution*. On met dans le plateau droit le verre de montre ou le creuset où se placera le corps à peser, plus des poids bien connus pesant plus que le poids du corps à peser; on fait alors l'équilibre en mettant du contrepoids dans l'autre plateau. L'équilibre étant obtenu, on place le corps à peser puis on retire des poids jusqu'à obtenir un nouvel équilibre : le poids enlevé représente exactement le poids cherché du corps placé sur le plateau. Cette méthode permet d'opérer vite et donne de bons résultats.

— Les *contrepoids* que l'on emploie sur la balance de précision sont généralement de la grenaille de plomb, qu'on pose dans un verre de montre, ou de la feuille d'étain ou de clinquant. Il faut absolument proscrire l'emploi de corps hygroscopiques, du papier, par exemple, qui changent constamment de poids.

Pour les creusets, etc., dont on se sert habituellement, on fera bien d'en connaître exac-

Digitized by Google

tement le poids et d'avoir une tare qui leur fasse exactement équilibre : on se sert avec avantage, pour cela, d'un bout de tube de verre rempli de grenaille de plomb ou de mercure et scellé au chalumeau, ou bien avec de la cire à cacheter. Une petite étiquette indiquera l'objet auquel la tare correspond.

— Nous ajouterons ici quelques recommandations importantes.

Les balances de précision doivent être placées dans une chambre spéciale sèche à l'abri des vapeurs acides et sur une tablette stable, que l'on fixe généralement aux murs pour éviter les trépidations du plancher. La cage reposera sur trois vis calantes, de manière à ce qu'on puisse aisément amener la position horizontale de la balance au moyen du niveau à bulle d'air.

On mettra dans l'intérieur de la cage un vase contenant du chlorure de calcium fondu ou de la chaux, ce qui mettra la balance à l'abri de l'humidité et assurera une bonne conservation.

On ne doit jamais mettre le corps à peser sur le plateau de la balance, mais dans une petite capsule de porcelaine, un verre de montre, etc. Il est commode d'avoir ainsi deux verres de montre qui se fassent exactement équilibre (ce que l'on peut rapidement obtenir en rodant le plus pesant), on marquera la lettre D sur celui

Digitized by Google

à placer dans le plateau de droite et la lettre G sur l'autre. Le poids du verre de montre peut aussi être connu et inscrit sur le carnet de laboratoire et sur le verre même, au moyen d'un diamant.

Les matières en poudre seront ou bien pesées directement dans le vase où elles seront traitées, ou bien dans une capsule de porcelaine ou un verre de montre qu'on peut laver ; il faut éviter l'emploi de papier, même glacé, qui peut entrainer des déchets par l'adhérence de la matière.

Les corps à peser doivent être de même température que celle de la balance ; ainsi, il faut éviter de placer sur le plateau des corps qui ne sont pas complètement refroidis, ce qui amènerait une pesée inexacte, soit par la dilatation du fléau, soit même par les courants d'air que détermine un corps plus chaud que l'atmosphère où il se trouve plongé. De même on ne pesera pas des corps plus froids, qui pourraient condenser de l'humidité, ce qui amènerait aussi une erreur dans l'évaluation du poids.

Les corps hygroscopiques, ceux volatils à la température ordinaire et surtout ceux dont les vapeurs corrosives détérioreraient la balance (iode, par ex.) doivent être pesés dans des vases fermés. On emploie à cet effet de

Digitized by Google

petits tubes soufflés, fermés à l'émeril (fig. 47), ou bien deux verres de montre rodés (fig. 48), maintenus l'un contre l'autre par une plaque de laiton (fig. 49) ou bien un creuset muni de son couvercle.

Pesée des liquides et des gaz. — Les liquides peuvent se peser comme les solides, mais ils doivent être introduits dans des vases tarés. On en ajoute ou en retire au moyen de tubes plus ou moins effilés ou de pipettes.

Les liquides à vapeurs délétères ne peuvent être aspirés dans la pipette par la bouche : il faut alors adapter à la pipette une poire en caoutchouc ou la remplir par immersion.

La volatilité des liquides, ou l'action chimique des vapeurs qu'ils émettent, oblige souvent à peser dans des vases fermés (fig. 47).

Quand on n'a que de petites quantités de liquides à peser, on peut les placer dans de petits tubes ou de petits ballons, maintenus droits par un petit disque de liége, où ils sont fixés ; ou bien on les maintient sur le plateau au moyen d'une petite bride en fil de platine fixée aux fils de suspension du plateau.

On pèse encore parfois de très-petites quantités de liquide dans de petites ampoules de verre soufflé. On fait pénétrer un peu de liquide dans ces ampoules, en les échauffant d'abord, puis plongeant la pointe effilée dans

Digitized by Google

le liquide : le refroidissement produit une contraction de l'air contenu et le liquide monte dans l'intérieur de l'ampoule, qui peut ensuite être scellée à l'aide du chalumeau. L'ampoule ayant été pesée d'avance, si l'on pèse de nouveau, on aura le poids du liquide. On a souvent recours à ce procédé dans les analyses de chimie organique.

— Pour la pesée des *gaz,* il y a bien plus de difficultés encore que pour la pesée des liquides par suite de l'influence des variations de température, d'humidité et de pression et aussi à cause du faible poids des gaz.

On peut peser du gaz dans des ballons à robinet, bien secs et bien propres. On les pèse d'abord après y avoir fait le vide; on y fait alors passer le gaz sec, en vissant le robinet sur celui d'une cloche à gaz posée sur une cuve à mercure. On ouvre les deux robinets, le gaz de la cloche pénètre dans le ballon; on enfonce alors la cloche de manière que le mercure occupe le même niveau à l'intérieur et à l'extérieur de celle-ci; on ferme alors les robinets, on dévisse et l'on pèse de nouveau. La différence de poids avec la première pesée donne le poids du volume de gaz contenu dans le ballon. Pour avoir des poids un peu notables, il faut employer des ballons volumineux, qui sont lourds et exigent par consé-

Digitized by Google

quent des balances très chères si l'on veut les avoir bien sensibles.

Il faut toujours noter les indications du baromètre et du thermomètre au moment de l'expérience, pour avoir la pression et la température du gaz pesé, dont le volume est d'ailleurs connu par celui du ballon.

Mesurage des liquides et des gaz. Polymétrie. — La pesée des liquides présente certaines difficultés; on préfère le plus souvent remplacer la détermination des poids par celle des volumes.

La formule de physique P = VD donne le poids d'un volume V de liquide, de poids spécifique D; d'où l'on trouve $V = \frac{P}{D}$ c'est-à-dire le volume V d'un liquide, de poids spécifique D, ayant un poids P.

On doit donc connaitre les poids spécifiques des liquides, c'est-à-dire le nombre de grammes que pèse le centimètre cube de chacun de ces liquides. Cette donnée se trouve dans la plupart des auteurs de physique. Voici pour les liquides les plus habituels :

Mercure	13,69	Sulfure de carbone	1,29
Brome	3,04	Acide chlorhydrique à 21°	1,17
Acide sulfurique à 66°	1,84	Huile d'olive	0,92
» » à 60°	1,71	Naphte	0,85
Chloroforme	1,53	Alcool absolu	0,815
Acide azotique à 40°	1,38	Ether	0,736

L'exactitude obtenue avec la pesée est tou-

Digitized by Google

jours plus grande qu'avec le mesurage, par suite des variations de poids qu'un même volume de liquide présente sous l'influence d'une variation de température. Quoiqu'il en soit, le *mesurage des liquides* ou la détermination de leur volume se fait dans les laboratoires au moyen de deux catégories d'instruments : les *vases jaugés* ou les *vases gradués* de diverses formes.

Le commerce fournit ces vases, dont la graduation doit avoir été faite avec soin. Une inscription indique la température, habituellement 17° 1/2 C, à laquelle la graduation a été faite.

L'exactitude de tous les appareils ne peut être la même pour les diverses formes. L'erreur de lecture n'est pas seulement occasionnée par la capillarité qui produit le ménisque, mais aussi par la section du vase au point où se trouve le trait de graduation. L'erreur de lecture est la moindre pour les vases dont la section sera très-petite au trait de graduation; le ballon, fig. 50 et la pipette, fig. 53, permettront de mesurer plus exactement, par exemple, que la burette, fig. 51, ou l'éprouvette, fig. 52. Plus l'éprouvette sera large de diamètre, moins exact sera le mesurage.

La vérification de ces appareils doit permettre de conclure : 1°, à l'exactitude du volume

Digitized by Google

indiqué comme centimètre cube, 2°, à l'égalité du volume entre deux divisions quelconques consécutives.

La première condition se vérifie par la pesée en déterminant le poids de l'eau distillée à 17° 1/2, occupant un certain volume entre deux traits de graduation. On peut admettre, avec Mohr, bien que cela ne soit pas tout à fait exact, qu'à cette température le centimètre cube d'eau pèse 1 gramme ou 1000 milligrammes.

La vérification de l'égalité des volumes entre les divers traits de graduation se fait par remplissage au moyen d'une petite jauge en verre et de mercure bien propre. On remplit l'appareil gradué en versant chaque fois le tube jaugé plein de mercure et en annotant chaque fois le niveau de liquide d'après la graduation. Les différences de volume entre deux niveaux successifs doivent être représentés par un même nombre de centimètres cubes lus sur la graduation de l'appareil.

La première catégorie d'instruments comprend les vases *jaugés*, qui n'ont qu'un seul trait de graduation, et ne servent qu'à mesurer un volume déterminé; tels sont les burettes évasées, fig. 51, les éprouvettes à pied, fig. 52, qui sont moins employées, puis les pipettes, fig. 53 et les ballons, fig. 50, qui sont d'un usage fort fréquent.

Digitized by Google

La seconde catégorie comprend les vases *gradués*, c'est-à-dire ceux aux moyens desquels on peut mesurer un volume quelconque et qui portent un nombre plus ou moins grand de traits de graduation.

Dans cette catégorie nous pouvons citer d'abord ceux qui ne permettent qu'un mesurage assez grossier, les burettes ordinaires, les éprouvettes à pied ouvertes, fig. 55, ou fermées par un bouchon, fig. 56, les éprouvettes, fig. 57, qui ordinairement peuvent se fixer dans un pied en bois, les pipettes cylindriques graduées, rarement employées; puis les vases qui permettent un mesurage plus exact et qu'on emploie surtout dans l'analyse volumétrique. Ce sont les burettes de Gay-Lussac, fig. 58, la même modifiée ou de Geisler, fig. 59, la burette anglaise, fig. 60, dont l'usage est des plus commode, puis le tube-pipette, fig. 61, et la *burette à pince* avec tuyau de caoutchouc et pince, fig. 62, d'un usage très-aisé. Le caoutchouc et la pince, fig. 63 et 64, donnent une fermeture convenable mais peuvent, d'ailleurs, être remplacés par un robinet en verre, fig. 65 : l'appareil devient alors plus cher et moins solide. La burette à pince est maintenue en place par un support et l'orifice supérieur est souvent recouvert d'un bout de tube d'essai ou d'une petite bille de marbre,

Digitized by Google

pour empêcher l'évaporation ou les poussières. La fig. 66 représente une disposition de Hervé Mangon, pour utiliser une burette de Gay-Lussac de grande dimension et fixe. Ajoutons que la poire de caoutchouc de cet appareil se détériore assez rapidement et que le maniement n'en est pas des plus commodes; aussi, cette disposition est elle peu employée.

De ces diverses burettes, la burette à pince est celle qui permet le mieux de laisser écouler le liquide, goutte par goutte; avec elle, on peut aisément mesurer l'écoulement du dixième de centimètre cube.

La lecture du niveau du liquide doit être faite avec soin : la burette doit d'abord être tenue bien verticale. Pour éviter les erreurs provenant du ménisque, on se sert parfois du petit flotteur d'Erdmann; mais une lecture soignée suffit, surtout si l'on place derrière le tube, pour faciliter la lecture, un petit cartonnet blanc sur lequel on a collé une bande de papier noire.

Pour le *mesurage des gaz,* on se sert le plus habituellement d'eudiomètres, d'éprouvettes et de cloches gradués; la quantité de gaz compris sous un volume donné, dépendant de la température et de la pression, on doit toujours prendre l'indication du thermomètre, celle du baromètre au moment de la mesure

Digitized by Google

et celle de la différence de niveau entre le liquide à l'intérieur et à l'extérieur de la cloche, (fig. 67) ; cette hauteur, *h*, en eau ou en mercure, devra être mesurée fort exactement. La lecture de cette hauteur demande des précautions pour lire juste et éviter les dilatations ou les contractions des gaz sous l'influence du moindre changement de température.

Digitized by Google

OPÉRATIONS DE LA VOIE SÈCHE.

a) PRODUCTION DE LA CHALEUR.

Les opérations de la voie sèche n'exigent pas toutes la même température, ce qui explique la grande diversité des appareils à utiliser pour produire la chaleur dont on a besoin.

Ces appareils, que nous allons passer en revue, sont les lampes à alcool, les fourneaux de laboratoire, les lampes et les fourneaux à gaz.

CHAUFFAGE A L'ALCOOL. — L'alcool ordinaire, à 85 degrés centésimaux, développe beaucoup de chaleur en brûlant; il est d'un usage très-répandu, surtout dans les laboratoires où l'on ne dispose pas du gaz. On emploie souvent aussi de l'alcool *mauvais goût*, qui est moins cher et parfois d'autres combustibles liquides.

On peut brûler l'alcool dans la *lampe simple* ou dans la *lampe à double courant d'air*, appelée aussi *lampe de Berzélius*.

La *lampe simple*, est un petit appareil bien commode, fig. 68, toujours prêt, qui n'occasionne qu'une dépense minime. Le plus habituellement, ces lampes simples sont de verre et ont un couvercle de verre usé à l'émeril pour envelopper la mêche et empêcher l'évaporation

Digitized by Google

de l'alcool. D'autres fois, la lampe est métallique et le couvercle se visse.

La chaleur donnée par cette lampe est très-limitée; l'objet à chauffer est tenu au dessus de la flamme, le plus souvent au moyen d'un support spécial.

Cette flamme, ou mieux celle d'une bougie, soufflée au moyen d'un *chalumeau* à bouche, peut donner un dard d'une température très-élevée et que l'on utilise quand il n'y a que de très-petites quantités de matière à chauffer, comme cela a lieu, par exemple, dans les essais pyrognostiques des minéraux.

La *lampe à double courant d'air*, représentée fig. 69, est composée essentiellement d'un réservoir annulaire de laiton, où l'on introduit l'alcool à brûler au moyen d'une tubulure munie d'un couvercle; ce réservoir communique avec un tube central, où se place la mêche cylindrique qu'une crémaillère, à laquelle le porte-mèche est fixé, permet de monter ou de descendre au moyen d'une petite roue à pignon denté. Une cheminée de tôle mobile vient se placer autour de la mêche pour diriger la flamme, qui est alors alimentée d'air extérieurement par la cheminée et intérieurement par l'ouverture du tube porte-mèche. Ce tube d'ailleurs reçoit, un couvercle avec bouchon annulaire pour éviter l'éva-

Digitized by Google

poration de l'alcool. La lampe ainsi composée est munie de trois pieds et d'un manche, ce qui la rend facilement maniable ; les pieds prolongés forment un triple support sur lequel se place, directement ou par l'intermédiaire d'un *triangle,* fig. 80, l'objet à chauffer.

La mèche de cette lampe doit être toujours coupée d'une manière bien égale. Il y a une précaution essentielle à prendre pour éviter des explosions qui peuvent être dangereuses et qui résultent de l'inflammation d'un mélange explosif (air et vapeur d'alcool) remplissant la partie du réservoir non remplie d'alcool. Cette explosion se produit quand le niveau de l'alcool étant assez bas, on veut enflammer la mèche ; la force de l'explosion projette de l'alcool qui, en s'enflammant, peut brûler l'opérateur.

Pour éviter que cette explosion se produise, il suffit d'ouvrir, quelques instants avant d'allumer, le petit bouchon de la tubulure par laquelle on remplit le réservoir de la lampe.

Cette lampe est fort utile et peut donner tous les degrés de température jusqu'à la fusion de l'argent. C'est un appareil nécessaire dans les laboratoires où l'on n'a pas le gaz à sa disposition.

Des températures plus élevées peuvent encore être obtenues en brûlant la vapeur d'al-

Digitized by Google

cool, comme cela se fait dans les *éolipyles*, souvent utilisés par les ouvriers plombiers. Ces éolipyles sont généralement formés d'un réservoir annulaire qu'on remplit d'alcool par un bouchon vissé; une petite soupape maintenue par un ressort et s'ouvrant du dedans au dehors est disposée au centre de cet obturateur. Un tube part du haut du réservoir et vient se recourber jusque vers le centre et au dessous du réservoir. Le tout est maintenu au dessus d'une lampe simple à alcool qui, allumée, échauffe assez vite l'alcool du réservoir supérieur et le porte à l'ébullition; la vapeur produite s'échappe par le tube indiqué ci-dessus et s'enflamme pour donner une longue flamme très chaude, analogue à celle du chalumeau à gaz.

Au lieu de brûler la vapeur d'alcool dans ces conditions, on a tenté de la brûler après l'avoir mélangée d'air. Uue petite chaudière comme celle de l'éolipyle fournit la vapeur alcoolique; cette chaudière est surmontée d'un bec brûleur Bunsen, et la vapeur à mesure de sa production pénètre dans la cheminée du brûleur, s'y mélange avec l'air et permet d'obtenir une flamme régulière et chaude. Des appareils de ce genre ont été construits par Wiesnegg, mais ne se sont guère répandus. Il en est de même de la lampe-forge de Deville, destinée

Digitized by Google

à brûler de la vapeur de pétrole ou d'essence de thérébentine, et d'autres appareils où l'on brûle de l'air carburé par des vapeurs de divers hydrocarbures volatils. Tous ces appareils n'ont d'ailleurs de raison d'être que dans les laboratoires où l'on n'a pas le gaz à sa disposition.

CHAUFFAGE AU CHARBON DE BOIS ET AU COKE.

Le charbon de bois et le coke sont souvent utilisés pour produire la chaleur que réclament les diverses opérations chimiques. Ces combustibles sont brûlés dans des *fourneaux*.

Tout fourneau possède un *foyer* ou *cuve* où se brûle le combustible, retenu par une *grille* séparant la cuve du *cendrier* qui reçoit les résidus ou cendres.

Le courant d'air nécessaire à la combustion est appelé à travers la grille par la légèreté même de l'air chaud, qui tend à s'élever au-dessus de la cuve et est remplacé par de l'air froid. La combustion est plus énergique si le four est muni d'une cheminée, dont le but est d'activer cet appel d'air et de laisser échapper les gaz et vapeurs du foyer.

L'air nécessaire à la combustion peut aussi être fourni sous pression au moyen d'un soufflet, appareil que nous avons déjà décrit (v. p. 10, fig. 4).

On a donc des fourneaux à tirage naturel et

Digitized by Google

d'autres à tirage forcé, c'est-à-dire où l'air comprimé par un soufflet est forcé de passer à travers la grille.

Fourneaux à tirage naturel. — Dans cette première catégorie nous avons :

1° Le *fourneau à manche* (fig. 70 et 71), appelé parfois fourneau *de calcination*. La combustion dans ces fours peut-être ralentie en obstruant l'entrée de l'air par une porte au cendrier, ou activée au moyen d'une cheminée portative (fig. 72).

Le charbon de bois est le seul combustible que l'on emploie pour ce four; il faut éviter, d'une part, les *fumerons* ou morceaux de bois non complétement carbonisés, et d'autre part, le poussier : en ne laissant pas des interstices suffisants entre les morceaux, le poussier obstrue le passage de l'air, retarde la combustion et par conséquent diminue le degré de température.

2° Le *fourneau à réverbère* (fig. 74), composé d'une partie inférieure qui est un vrai four à manche à cuve cylindrique, d'une partie moyenne, appelée *laboratoire*, qui sert à augmenter la hauteur de la cuve du fourneau et d'une partie supérieure *dôme* ou *réverbère* qui sert à réverbérer la chaleur vers l'intérieur. Ce dôme est souvent muni d'une porte par où se place le combustible et il est terminé par une

Digitized by Google

petite cheminée qu'on peut prolonger par une cheminée portative de tôle.

Parfois la partie moyenne manque et le fourneau se compose alors d'un four à manche surmonté d'un réverbère.

La fig. 74 montre une autre disposition de ce fourneau pour le chauffage des tubes.

Dans ces fours à réverbère le combustible que l'on utilise est le charbon de bois, ou un mélange de charbon de bois et de coke. Les fourneaux de dimensions plus que moyennes peuvent même ne brûler que du coke.

3° Le *fourneau de coupellation* ou *à moufle* (fig. 75): c'est un fourneau à réverbère dont le laboratoire est percé d'une ouverture demi-circulaire pour recevoir un *moufle*. Le moufle est un demi-cylindre en terre réfractaire, ouvert à une extrémité, fermé à l'autre, et reposant sur un support en terre réfractaire.

Ce moufle ainsi placé est chauffé haut et bas, sur les côtés et par le fond, par le combustible qui l'entoure; il peut recevoir, à l'abri du contact du combustible, les objets qu'on veut y soumettre à l'action de la chaleur. A l'orifice de ce moufle, le laboratoire est muni d'une tablette, appelée parfois *mentonnière*, sur laquelle se place un obturateur, ou porte, servant à régler l'accès de l'air extérieur dans l'intérieur du moufle.

Digitized by Google

Ce fourneau est souvent utilisé pour les incinérations, la coupellation, etc.

Habituellement, on relie la petite cheminée du dôme de ces fours à la cheminée du laboratoire, ce qui fournit un tirage plus énergique et par conséquent une température plus considérable (1).

Il est dans le laboratoire d'autres fourneaux établis à demeure. On les désigne souvent sous le nom de *fours à vent*. Ils sont constitués (fig. 76) par une cuve construite en briques réfractaires ; la section est rectangulaire et la hauteur peut atteindre 70 à 80 centimètres. Cette cuve est reliée à la cheminée du laboratoire par un *rampant* et elle est recouverte d'une dalle réfractaire, glissant sur le dessus du four. Une grille à barreaux mobiles sépare cette cuve

(1) Le degré de chaleur que peut produire un fourneau dépend du volume d'air qui passe à travers l'unité de masse du combustible pendant l'unité de temps, abstraction faite de la chaleur perdue par rayonnement.

Les ouvertures de la grille et les dimensions de la cheminée ont donc une influence directe sur la température qu'on peut obtenir dans un four à tirage naturel ; tandis que dans un four à tirage forcé, la dimension du soufflet et la pression de l'air lancé sont les agents les plus influents pour augmenter la température produite.

Par suite de l'encrassement des grilles, la température diminue et les opérations ont forcément une durée assez limitée (guère plus de 3 heures avec nos petits fourneaux de laboratoire) à moins qu'on ne prenne des dispositions particulières pour le nettoyage de la grille.

Digitized by Google

du cendrier, par où pénètre l'air nécessaire à la combustion.

Dans ces fourneaux, le seul combustible que l'on utilise est le coke; il permet d'obtenir une température très-élevée.

Fourneaux à tirage forcé. — Parmi les fourneaux de cette seconde catégorie nous avons :

1° La *forge maréchale*. Un soufflet continu de grande dimension lance beaucoup d'air à travers le combustible placé devant la tuyère, active la combustion de celui-ci et produit des températures très-élevées. Ce moyen de chauffage présente certaines inconvénients : l'objet à chauffer n'est chauffé que du seul côté par où arrive le vent et souvent le vent froid casse les creusets, à moins que l'on ne prenne la précaution de bien remplir de combustible l'espace compris entre l'orifice de la tuyère et le creuset à chauffer.

2° Le *fourneau suédois*, appelé aussi de *Sefström* ou de *Mitscherlich*, peut rapidement produire des températures que ne pourraient donner aucun des fours examinés jusqu'ici.

Ce four est formé (fig. 78) d'une cuve cylindrique en tôle doublée intérieurement de terre réfractaire et placée au centre d'une enveloppe cylindrique de tôle, à laquelle elle est d'ailleurs fixée par la tôle annulaire du dessus, qui ferme l'espace compris entre l'enveloppe et la cuve.

Digitized by Google

L'enveloppe de tôle est munie d'une tubulure en communication avec la soufflerie, tandis que la cuve est percée horizontalement de 8 à 10 trous faisant office de tuyères et placés à une hauteur de 5 à 6 centimètres au dessus du fond de la cuve.

La cuve étant remplie de charbon allumé et de coke, si l'on fait marcher la soufflerie, l'air insufflé par les trous horizontaux active la combustion de tous les côtés; de sorte que l'objet placé au centre est chauffé à un très haut dégré.

L'opération terminée, on retire le creuset et l'on retourne le four sens dessus-dessous pour nettoyer la cuve. Le plus grand inconvénient de ce four est de ne pas avoir de cendrier, ce qui fait que les cendres, mâchefers et autres résidus s'attachent à la cuve; aussi, à cause de cela, doit-on employer le coke le plus exempt de cendres que possible et ne pas prolonger trop longtemps les opérations.

Les objets que l'on chauffe dans les divers fourneaux que nous venons de passer en revue, se manient au moyen de pinces de formes variées, fig. 81, 82 et 83; ils se placent, ou sur des supports triangulaires, fig. 80, ou beaucoup plus souvent sur un support de forme cylindrique ou tronconique de terre réfractaire, fig. 79, qu'on désigne sous le

Digitized by Google

nom de *fromage*. Les fig. 71, 76, 77 et 78 montrent un creuset fixé sur le fromage au moyen d'un peu d'argile plastique pour éviter qu'il se renverse sous la pression irrégulière du combustible

Le chimiste emploie encore parfois quelques dispositions particulières de fourneaux connues sous le nom de *grilles*, par exemple la grille à chauffer latéralement les cornues (fig. 186, p. 15) et la grille à chauffer les tubes, (fig. 31, p. 9.) Ce dernier appareil consiste en une auge de tôle, de longueur variable, dont le fond est à jour ; elle porte sur le fond un certain nombre de diaphragmes échancrés servant de support au tube à chauffer et elle est munie d'un écran de tôle qu'on pose à cheval sur ce tube pour limiter la partie chauffée.

Le charbon de bois est le seul combustible employé pour le chauffage de ces grilles.

CHAUFFAGE AU GAZ.

Les difficultés, la malpropreté et les ennuis que présente l'emploi de l'alcool, des essences et du charbon comme combustibles, ont fait presque complètement abandonner les appareils que nous venons d'examiner dans tous les laboratoires où l'on peut obtenir le gaz ordinaire de l'éclairage.

Ce gaz n'est pas cependant le plus propre à

Digitized by Google

donner de bons résultats pour le chauffage ; mais, comme il existe à peu près partout, c'est lui que l'on utilise en attendant que l'on ait à sa disposition un gaz spécial, tel, par exemple, que le *gaz à l'eau*, composé de beaucoup d'hydrogène mêlé à un peu d'oxyde de carbone. Dans certains cas spéciaux, l'hydrogène brûlé par l'oxygène, dans un chalumeau oxyhydrique, a été utilisé pour donner des températures allant jusque 2500° ; mais ce sont des cas particuliers, inutiles à développer ici.

Le gaz d'éclairage, en brûlant dans les conditions que nous avons déjà vues en parlant du travail du verre, peut produire toutes les températures dont on a besoin dans les laboratoires. Les appareils de chauffage sont d'ailleurs fort simples, robustes et d'un emploi facile. Avec eux, il n'y a plus ni combustible à manier, ni poussières, ni cendres à enlever. L'opération peut d'ailleurs être prolongée autant que de besoin, ce qui est impossible avec certains fourneaux.

Le principe du brûleur Bunsen (fig. 1 et 2, pl. 1.) est appliqué dans la plupart des appareils de chauffage au gaz. La force ascensionnelle du gaz, fait qu'en sortant de la conduite il se mélange complètement à l'air : c'est ce mélange de gaz et d'air qui brûle, de telle sorte qu'aucune particule gazeuse n'échappe à la combustion et que la flamme n'est point lumineuse.

Digitized by Google

Le volume de l'air nécessaire à cette combustion est de 10 à 14 fois celle du gaz ; le réglage de la quantité d'air se fait au moyen du curseur, comme nous l'avons vu, pour autant que la pression du gaz soit suffisante.

La pression dans les conduites de distribution du gaz ne dépasse guère 3 à 5 centimètres d'eau. Il faut que la canalisation intérieure du laboratoire soit convenable, car, si les tuyaux sont trop étroits, le frottement aidant, la pression du gaz au bec brûleur sera affaiblie et les appareils de chauffage ne donneront pas les résultats désirés.

Ajoutons que, dans certaines localités, l'usine à gaz ne donne de pression dans les conduites que pendant les heures d'éclairage ; aussi ceux qui veulent se servir du gaz pour le chauffage pendant le jour, sont obligés d'employer des aspirateurs prenant le gaz dans les conduites de la rue et le faisant passer dans la canalisation intérieure du laboratoire. Souvent, dans ce but, le compteur lui-même, est modifié de manière que l'axe du tambour intérieur puisse recevoir un mouvement de rotation au moyen de contrepoids, cordes et poulies. Les *compteurs-aspirateurs* rendent de signalés services, mais il n'y a pas lieu de les décrire ici.

De la pression dépend la quantité de gaz qui brûle dans le bec. Quand la lampe brûle

Digitized by Google

par dessous, comme nous l'avons vu, p. 9, c'est le plus souvent par suite d'une baisse dans la pression.

Pour beaucoup de cas, ces variations dans la pression du gaz ne présentent pas de graves inconvénients, mais certaines opérations exigent des températures constantes, longtemps prolongées et il est nécessaire alors que la pression du gaz alimentant la lampe soit réglée. On y parvient au moyen de régulateurs de diverses sortes : des *thermo-régulateurs*, tels que celui de Bunsen (fig. 164, pl. 13), où la section même de la conduite de gaz est obturée plus ou moins par l'effet même de la température obtenue, ou bien des *régulateurs de pression* qui, comme le régulateur de Moitessier, figuré fig. 165, pl. 13, ont pour but de régler la pression elle même et par suite, la quantité de gaz qui passe et la flamme que ce gaz donne en brûlant.

Principaux appareils. — Nous n'avons plus à décrire l'appareil principal, le *bec Bunsen,* fig. 1 et 2. qui est l'organe principal de la plupart des autres appareils plus compliqués. Citons parmi ceux-ci d'abord les becs de forme *cintrée*, qui assurent un mélange plus parfait de gaz et d'air ; cette disposition a de plus l'avantage de placer l'orifice capillaire d'arrivée du gaz à l'abri de la chute de matières étrangères provenant des vases chauffés, accident qui est assez fréquent.

Digitized by Google

Il y a ensuite les becs Bunsen *groupés* par 2, 3, 4 jusqu'à 15 à 20, disposés en couronne ou autrement. La dispositiou de ces groupements est fort variable, suivant l'usage auquel doit servir l'appareil de chauffage. Le plus souvent, pour les fourneaux d'évaporation, on dispose tous les becs Bunsen sur un tube principal, formant couronne ou spirale, ou sur un réservoir commun en fonte.

D'autre fois, on les applique sur un tube droit, comme dans la *grille* usitée pour chauffer les tubes dans les analyses organiques, fig. 90, ou comme dans l'appareil de chauffage appliqué au *mouffle à gaz,* fig. 87, qui remplace avec avantage le fourneau de coupellation que nous avons étudié précédemment.

La fig. 84 représente le *bec Berzélius*, qui est une disposition spéciale du constructeur Wiesnegg, de Paris. Les 3 becs Bunsen sont fixés sur un réservoir commun où est adapté le curseur régulateur d'air; le mélange de gaz et d'air, au lieu de déboucher par 3 orifices distincts, se disperse dans une couronne fendue qui donne une flamme cylindrique continue analogue à celle de la lampe Berzélius à double courant d'air. C'est un appareil fort puissant, très utile pour les calcinations.

Il est d'autres appareils où le gaz est brûlé sans mélange préalable d'air : le gaz vient

Digitized by Google

aboutir à une couronne ou à un tube contourné en spirale horizontale; un grand nombre de petits trous livrent passage au gaz, lequel forme une quantité de petites flammes de un centimètre environ de hauteur. Ce mode d'emploi du gaz est peu économique; il ne peut d'ailleurs être adapté qu'à des fourneaux pour évaporations lentes, c'est-à-dire où la chaleur doit être bien faible.

Parfois le gaz pénètre dans cette couronne ou ce tube contourné par un mince ajutage conique, placé au centre du tube d'entrée. En pénétrant dans ce tube, le gaz fait un appel latéral d'air, qui vient se mélanger au gaz, de sorte que les petites flammes, incolores cette fois, peuvent sans inconvénient être agrandies et donner une température plus considérable que quand le gaz brûle sans être mélangé d'air.

Ces appareils ne donnent ni l'un ni l'autre d'aussi bons résultats que ceux basés directement sur l'emploi de la disposition du bec Bunsen.

Le bec de Bunsen est aussi utilisé dans des fourneaux de disposition spéciale, ayant pour but d'obtenir des températures beaucoup plus élevées, en empêchant, d'une part, le refroidissement par rayonnement de l'objet chauffé et, d'autre part, les oscillations de la flamme sous l'influence des courants d'air. Citons

Digitized by Google

sous ce rapport la disposition représentée fig. 85, fort usitée en Angleterre : le creuset à chauffer est introduit par une porte au centre et à mi-hauteur d'un fourneau formé d'un cylindre en terre réfractaire d'un diamètre intérieur un peu plus fort que l'extérieur du creuset. Celui-ci repose sur trois aspérités de la partie inférieure du fourneau; cette partie d'un diamètre plus petit reçoit l'orifice d'un fort bec Bunsen ordinaire ou du bec Berzélius; le dessus est recouvert d'une petite cheminée en tôle, qui active le tirage. Cette disposition donne un échauffement qui ne se fait pas aussi rapidement, mais qui est beaucoup plus énergique que par l'emploi pur et simple du bec Bunsen ou du bec Berzélius chauffant le creuset maintenu sur un support à l'air libre.

La disposition du fourneau Perrot, représenté par la fig. 88, est aussi basée sur l'application des becs Bunsen dans ces mêmes conditions. Ce four, qui permet d'obtenir aisément des températures de 1100 à 1200°, est formé d'un appareil de chauffage composé de 6 forts becs Bunsen recourbés dont la flamme, se dirigeant vers un même point central, vient lécher un support en terre réfractaire sur lequel le creuset est posé; ce support peut d'ailleurs être élevé ou abaissé. Le fourneau est formé d'une première enveloppe en terre ré-

Digitized by Google

fractaire, assez mince, ouverte haut et bas : c'est au centre de cette partie que se trouve le creuset et par le bas que pénètrent les flammes des becs Bunsen. Cette première enveloppe est placée elle-même au centre et sur le fond d'un cylindre épais de terre réfractaire, cerclé de fer, muni d'un obturateur faisant office de couvercle avec tampon au centre, et d'un large orifice placé au bas et où vient se fixer une cheminée de tôle, d'un mètre environ de hauteur, qui donne un appel d'air suffisant pour la bonne marche du fourneau. La flamme, aprés avoir chauffé directement le creuset et l'intérieur de l'enveloppe centrale, redescend, chauffe l'extérieur de cette enveloppe, qui réverbère sa chaleur sur le creuset, puis elle s'échappe par la cheminée. Pour que cet appareil fonctionne bien, il est nécessaire que la pression du gaz soit bien réglée. Ce fourneau donne d'ailleurs de très-bons résultats et l'appareil a même passé du laboratoire dans la petite industrie.

La disposition Perrot a aussi été appliquée au chauffage de moufles pour l'incinération et la coupellation.

Nous venons de voir que le fourneau Perrot à tirage naturel pouvait déjà donner des températures de 1100 à 1200° ; mais le plus souvent, s'il s'agit d'obtenir ces températures élevées,

Digitized by Google

on est obligé de brûler le gaz au moyen d'un courant d'air soufflé (1). Nous avons déjà étudié le chalumeau à gaz p. 10, fig. 3, que l'on peut utiliser en envoyant directement le dard du chalumeau sur l'objet à chauffer, maintenu sur un support, ou bien en employant le fourneau anglais (fig. 85) que nous avons vu.

On ne peut par ce moyen chauffer que des objets de petit volume; le four de Forquignon et Leclerc, représenté par la fig. 86, est disposé pour utiliser aussi le chalumeau à gaz. Le dard du chalumeau, en pénétrant par un orifice réservé au centre du four, vient frapper directement le creuset supporté par un petit triangle de platine ou autrement, puis les flammes sortant de l'intervalle annulaire entre le four et le creuset sont refoulées par le cylindre renversé qui forme le couvercle et sortent des crénelures ménagées dans le pourtour de celui-ci. Ce fourneau est de fort petite dimension et est maintenu à hauteur convenable par un support ordinaire

(1) Le bec Bunsen fonctionnant avec du gaz sous une pression de 2 1/2 centimètres d'eau, ne donne qu'un mélange de 7 à 8 volumes d'air pour un volume de gaz et la combustion serait incomplète si la flamme ne trouva t encore de l'air dans le milieu où elle brûle; en effet, pour brûler un volume de gaz, il faut 14 volumes d'air et si l'on veut avoir une combustion vive, il faut ou bien faire un appel d'air supplémentaire par une cheminée, comme dans le fourneau Perrot, ou bien lancer de l'air dans la flamme du gaz au moyen d'un soufflet.

Digitized by Google

de fer; il est fort utile pour chauffer des creusets de porcelaine de petit modèle. Le chalumeau de Schlösing, que nous allons examiner, est parfois adapté au chauffage de ce petit four.

Schlösing a utilisé l'air à haute pression pour obtenir le mélange des deux gaz dans le brûleur même, c'est-à-dire qu'il a fait une espèce de bec Bunsen à haute pression, que l'on désigne généralement sous le nom de chalumeau Schlösing et qui peut produire une température d'au moins 1800°, telle que l'on peut fondre en quelques minutes une centaine de grammes de fer doux et obtenir même la fusion du platine.

La fig. 99 représente l'appareil complet de Schlösing. Une pompe foulante A, à simple effet, est mue au moyen du volant; l'air comprimé pénètre dans le réservoir-régulateur B de tôle, d'une contenance d'une cinquantaine de litres, où la pression monte rapidement et est d'ailleurs indiquée par un manomètre fermé C. Du réservoir, où il est à une pression qui peut être élevée jusqu'à 70 centimètres de mercure, l'air peut s'échapper par une tubulure à robinet et pénétrer dans le chalumeau proprement dit, E, tube en cuivre de 15 $^{m}/_{m}$ de diamètre, recourbé à une de ses extrémités et muni à l'autre d'un ajutage mince, conique, *a*, par où il pénètre au centre d'un renflement percé

Digitized by Google

de larges orifices, *c*. L'air extérieur est ainsi appelé latéralement par le courant d'air à haute pression qui sort de l'ajutage central (sorte de Giffard à air) ; d'autre part, un robinet D, fournit le gaz qui, par un tuyau de caoutchouc, pénètre dans une tubulure latérale, de 8 à 9 millimètres de diamètre, soudée au chalumeau E ; l'aspiration se fait sentir aussi sur cette tubulure et le gaz est aspiré, ce qui augmente la quantité de gaz qui pénètre dans l'appareil.

Le robinet D étant ouvert et l'air à haute pression arrivant dans le chalumeau E, on peut enflammer le mélange à l'extrémité de la partie courbée et l'on obtient une flamme extrêmement chaude et d'un fort volume, que Schlösing utilise à chauffer un creuset recouvert d'une plaque mince réfractaire, lutée à l'argile et placé dans un fourneau spécial, sur un fromage convenable. Le dessus du fourneau est formé d'un dôme percé d'une ouverture centrale, qui reçoit l'extrémité de la partie courbe du chalumeau. Le chauffage se fait ainsi du haut vers le bas; la flamme sort par le bas du four, posé, par trois talons de 3 millimètres d'épaisseur, sur une dalle réfractaire. Les courants de gaz et d'air doivent être réglés de manière qu'un morceau de cuivre posé quelques millimètres sous le four, dans la flamme sortant

Digitized by Google

du bas de l'appareil, soit réduit sous l'appareil et oxydé au dehors, ce que l'on reconnait de suite à la couleur du métal.

Pour allumer ce fourneau, il y a quelques précautions à prendre : 1° ouvrir d'abord le robinet à gaz, 2° obstruer avec la main les orifices latéraux *c*, 3° enflammer le gaz à l'extrémité du chalumeau, 4° enfoncer le chalumeau dans le dôme, 5° enlever graduellement la main qui obstruait les orifices d'aspiration *c*, 6° enfin laisser arriver l'air comprimé du réservoir.

Une fois l'allure convenable obtenue, on la maintient aisément en tenant l'air comprimé à une pression aussi constante que possible, ce que permet le manomètre C.

Ce chalumeau Schlösing peut recevoir un ajutage F, en éventail, de manière à donner une flamme aplatie, propre à chauffer les tubes placés dans un four spécial (v. fig. 89, au bas). Le chauffage a également lieu du haut vers le bas.

Digitized by Google

B) OPÉRATIONS DIVERSES DE LA VOIE SÈCHE.

a) Fusion, moulage et cristallisation par fusion.

On désigne sous le nom de *fusion* le changement de l'état solide à l'état liquide que les corps éprouvent sous l'influence de la chaleur.

On sait que certains sels cristallisés chauffés éprouvent d'abord la *fusion aqueuse*; puis l'eau de cristallisation s'évapore, la masse devient sèche et en chauffant alors beaucoup plus fort, on peut déterminer de nouveau une fusion, qui porte le nom de *fusion ignée*.

Cette opération s'exécute, soit quand il s'agit de déterminer le *point de fusion* ou certaines autres propriétés physiques; soit quand il s'agit d'exalter l'affinité chimique et de favoriser la combinaison du corps fondu avec un autre; soit enfin pour séparer une matière fusible d'avec une autre infusible ou une plus fusible d'avec une autre moins fusible. Ce dernier cas se réalise dans la *liquation*.

Outre les fourneaux, les vases que l'on utilise pour la fusion sont spécialement les *creusets*.

Sous ce nom on désigne des vases dont la

Digitized by Google

forme variable est représentée par les figures 92 à 98. Ils sont faits de matières bien diverses : ainsi, on a des creusets de terre réfractaire, des creusets brasqués, des creusets de graphite, de porcelaine, de platine, d'argent, de fer, etc. Ces creusets sont habituellement munis de couvercles pour préserver la matière fondue dans le creuset du contact de l'air, du combustible ou des poussières etc.

Les *creusets de terre réfractaire* sont tronconiques à base circulaire, fig. 82, ou à base triangulaire, fig. 93. Les premiers se désignent souvent sous le nom de *creusets de Paris*, les seconds sont habituellement appelés *creusets de Hesse*. L'un et l'autre sont munis de couvercles qu'on peut luter à l'argile, s'il en est besoin; pour couvrir le creuset de Hesse on se sert parfois d'un creuset de même forme mais plus petit et renversé.

Ces creusets de terre réfractaire conviennent parfaitement pour la fusion des métaux et de leurs combinaisons non oxydées; les combinaisons vitreuses et les combinaisons oxydées dissolvent l'argile.

On emploie parfois le *creuset brasqué*, fig. 99, creuset de terre réfractaire doublé de brasque c'est-à-dire de charbon fin. Cette brasque est sans action sur certains verres silicatés ou boratés. Elle opère la réduction des métaux de

Digitized by Google

leurs combinaisons oxydées par voie de cémentation, ce qui dispense presque toujours d'ajouter un mélange de charbon : ce charbon pulvérulent, employé toujours en excès, empêche le métal réduit de se réunir en culot, et l'on n'obtient que des grenailles.

Pour brasquer un creuset, on le mouille d'abord avec de l'eau, puis, ayant fait, avec un peu d'eau et du charbon de bois passé au tamis de soie, une pâte qu'on peut pelotonner, on met un peu de cette pâte dans le creuset mouillé, on la tasse au moyen d'un pilon de bois, on raie la surface, on ajoute une nouvelle quantité de charbon, on tasse et ainsi de suite jusqu'à avoir rempli complètement le creuset de pâte de charbon bien comprimée. On creuse ensuite dans ce charbon un vide conique au moyen d'un couteau pointu, puis au moyen d'un outil en bois dur et conique, fig. 100, on régularise la surface du creux de manière à laisser une épaisseur d'au moins un centimètre à la brasque ; la surface en est alors bien lisse et luisante. Le creuset est ensuite mis à sécher lentement ; il ne peut être employé avant dessication parfaite.

Ce creuset brasqué, à paroi réductrice, peut parfois être remplacé par un creuset, fig. 98, en charbon graphitoïde de cornue à gaz. Cette matière se laisse aisément tourner, évider,

Digitized by Google

limer, etc. et résiste très-bien, même dans le four à moufle, ce charbon graphitoïde ne se brûlant que dans un courant de gaz oxygène.

On emploie parfois un mélange d'une partie de terre réfractaire avec 3 à 4 parties de graphite pour en façonner des *creusets* dits *de Passau* ou *de plombagine*. Ces creusets dont la masse est réductrice comme le creuset brasqué ou le creuset en charbon, s'emploient rarement dans les laboratoires, mais souvent dans l'industrie pour la fusion des métaux.

Les *creusets de porcelaine* sont de forme haute, fig. 94, ou de forme basse, fig. 95. On les emploie très-souvent dans les laboratoires pour l'incinération ou la fusion de certaines substances qui ne peuvent être fondues dans le platine. On ne peut y fondre ni alcalis, ni substances vitrifiées, qui attaqueraient la porcelaine aussi bien que la terre réfractaire.

Ces creusets ont l'inconvénient de se casser aisément au feu, à moins d'être extrêmement minces; aussi, doivent ils chauffés bien progressivement.

Les *creusets de platine,* fig. 96, sont généralement de petite grandeur, à cause du prix élevé de ce métal; ils sont d'une absolue nécessité au chimiste, parce qu'ils sont infusibles au feu de nos fourneaux ordinaires de laboratoires et qu'ils résistent aux acides et à beaucoup

Digitized by Google

d'autres corps à affinités énergiques. On ne peut cependant y fondre des substances qui peuvent laisser mettre en liberté du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou des métaux fusibles; la potasse caustique attaque aussi rapidement le platine. Chaque fois qu'on veut employer ces creusets, on doit donc se demander si la substance que l'on va chauffer, ou si le produit de la réaction qui va se faire par la chaleur, n'attaquera pas le platine et ne mettra le creuset hors d'usage.

Les creusets en platine sont munis, soit de couvercles à boutons, soit de couvercles-capsules, comme cela est représenté fig. 96.

Le *creuset d'argent* doit être employé avec beaucoup de précaution par suite de la fusibilité de l'argent. Il n'est guère utilisé que pour fondre les alcalis caustiques, qui attaqueraient le platine, la porcelaine ou la terre réfractaire.

Le *creuset de fer* est généralement très épais, fig. 97, le métal du creuset servant le plus souvent de réactif, comme par exemple quand on y fond du sulfure de plomb pour obtenir le plomb métallique et du sulfure de fer. Ce creuset n'est guère employé que dans les essais des minerais de plomb. Quand on veut le chauffer au feu de forge, il est utile

Digitized by Google

pour éviter l'usure par oxydation, de le placer dans un creuset de terre.

Les creusets de porcelaine, de platine et d'argent ne se chauffent guère que sur la lampe à alcool ou par les becs ou fours à gaz; le platine et l'argent souffriraient du contact avec le combustible, le coke surtout, qui contient souvent du soufre. Ils sont maintenus par des supports triangulaires soit de fil de fer, fig. 80, soit de fil de fer protégé par de la queue de pipe, fig. 103, ce qui est indispensable pour les creusets d'argent ou de platine.

On emploie aussi parfois des anneaux-supports : dans ce cas, il faut veiller, à ce que, par le refroidissement, l'anneau ne serre trop fortement le creuset, ce qui empêche de retirer le creuset, le déforme ou le brise.

Les creusets de terre réfractaire ou de plombagine se chauffent dans les fourneaux alimentés par du charbon de bois ou du coke. On les place alors, comme nous l'avons vu, sur des supports ou fromages de terre réfractaire, fig. 101 et 102, et parfois, on est même obligé de les fixer sur le fromage au moyen d'un lut d'argile liante, pour éviter que la pression irrégulière des charbons ne renverse le creuset. On peut aussi, s'ils sont de petite grandeur, les chauffer avec des fourneaux à gaz puissants.

Digitized by Google

Il convient, d'ailleurs, d'employer les plus petits creusets que possible.

La matière étant fondue dans le creuset, on a parfois besoin de la mouler en bâtons (nitrate d'argent, potasse caustique, etc.) ou autrement; pour cela, il suffit de la couler dans des moules inattaquables par la matière fondue, moules en métal, en serpentine, etc., d'autre fois, on coule seulement la matière en fusion dans des *lingotières* de forme diverses. Les fig. 104 et 105 représentent des lingotières utilisées pour couler la matière en fusion des essais de plomb. Le plomb métallique, plus lourd que la scorie, se rend au fond de la lingotière et et peut se séparer aisément.

Enfin, si la matière fondue se refroidit lentement dans le creuset, les molécules du corps fondu, peuvent si ce corps est seul et cristallisable, se concrèter sous les lois de la cristallisation et l'on obtient des *cristaux*; c'est la *cristallisation par fusion*.

Les cristaux qui se forment se fixent d'abord sur les parois refroidies et contre la surface qui se solidifie. Or si, avant que tout ne se soit solidifié, on perce la croûte de la surface et qu'on vide le creuset de toute la partie encore liquide, fig. 106, il restera toute une cristallisation plus ou moins belle selon le corps et selon la lenteur du refroidissement.

Digitized by Google

C'est par ce procédé que l'on obtient les cristaux aciculaires de soufre et les belles cristallisations irisées de bismuth.

b) **Sublimation, cristallisation par sublimation.**

Par *sublimation* on entend l'opération qui consiste à transformer un corps solide en vapeurs que l'on condense directement en un produit solide, qu'on appelle *sublimé*. C'est une véritable distillation dont le produit est solide. Si la condensation du sublimé se fait lentement, les molécules ont le temps de se grouper suivant les lois de cristallisation et l'on obtient des cristaux. Cette *cristallisation par sublimation* est parfois employée pour purifier les corps: elle réussit d'autant mieux que la volatilisation et la condensation se font d'une manière plus lente et plus régulière; mais le plus souvent elle a pour but la séparation des principes sublimables d'avec les principes fixes qui y sont mélangés.

Pour effectuer cette opération, on ne doit pas perdre de vue que la vapeur produite doit trouver une partie froide de l'appareil pour se condenser.

L'opération doit être surveillée de près : si l'on chauffe trop, une partie de la vapeur passe sans se condenser; si l'on chauffe trop peu, une partie des produits volatilisables ne sort pas de la masse chauffée.

Digitized by Google

On se sert de divers appareils sublimatoires qui répondent plus ou moins bien au but en vue ; ce sont :

les *tubes fermés* à une extrémité;
les *matras à sublimer,* ou à fond plat;
les *fioles à médecine;*
les *cornues;*
les *capsules;*
les *creusets;*
et le *cône sublimatoire.*

Quand on n'a que peu de matière à sublimer, on emploie avec avantage le *tube fermé* ordinaire ou de forme étranglée, fig. 107. La matière à sublimer est introduite au fond du tube, on nettoie ensuite le haut du tube avec un petit tampon de papier de soie, puis on chauffe à la lampe à alcool ou à la flamme d'un bec de gaz, en tenant le tube plus ou moins incliné. Les vapeurs se forment et le sublimé se fixe sur la partie froide. On pourra, en coupant le tube en dessous du sublimé, isoler facilement celui-ci.

On peut même introduire dans le tube chauffé un tube froid sur lequel se fixe le sublimé, ce qui permet d'en isoler de suite une partie sans sacrifier le tube.

Les *matras à fond plat* et les *cornues en verre* conviennent fort bien quand la quantité de matière est plus grande et quand la température de sublimation n'est pas très-forte.

Digitized by Google

On place la matière à sublimer de manière à occuper, sur une épaisseur bien régulière, le fond du matras à fond plat, fig. 108, ou le fond de la cornue; cela fait, on place ce récipient dans un bain de sable jusqu'au niveau de cette matière et l'on chauffe progressivement; la volatilisation se produit et le sublimé se condense sur le col du matras ou sur le dôme ou dans le col de la cornue. Pour le détacher, on est obligé de sacrifier l'appareil et de le couper au niveau du sublimé.

Si la volatilité de la substance est assez grande, la vapeur peut ne pas se condenser entièrement dans le col de l'appareil; on y adapte alors une allonge de verre, que l'on peut d'ailleurs refroidir en l'enveloppant d'une bandelette de papier mouillé.

Les *capsules* permettent de recueillir facilement le produit. La matière à sublimer se met dans une capsule que l'on couvre d'une autre plus grande et moins convexe, fig. 109, dans laquelle on peut mettre de la glace ou de l'eau qu'on peut même renouveler d'une manière continue. La matière volatilisée vient se condenser contre le fond froid de cette capsule supérieure et peut aisément s'enlever.

Les *creusets* sont aussi employés pour la sublimation quand la température exigée est considérable : on met la masse à sublimer dans

Digitized by Google

un creuset qu'on recouvre d'un autre plus grand ou de même dimension, fig. 110, ou bien, surtout avec les creusets de Hesse, qu'on dispose d'après la fig. 111. On doit chauffer le creuset inférieur en garantissant autant que possible le creuset supérieur. Aussi, préfère-t-on souvent chauffer d'abord fortement un creuset, y projeter rapidement la matière à sublimer et recouvrir du second creuset froid sur lequel le sublimé se dépose.

La *cornue de grès* chauffée au four à réverbère, fournit aussi un bon appareil sublimatoire quand la température doit être fort élevée : le sublimé se dépose sur le col de la cornue qui est hors du four ou sur une allonge que l'on y adapte.

Le *cône sublimatoire*, appareil qui nous a été légué par les alchimistes, est utilisé pour la préparation de l'acide benzoïque, de la naphtaline, etc. Il est formé, fig. 112, d'un cône de carton, de 50 à 60 centimètres de haut, percé à la partie supérieure; la matière à sublimer est placée dans une bassine métallique, qu'on recouvre d'abord d'une feuille de papier à filtrer tendue, percée d'un grand nombre de trous au moyen d'une lame de canif, et collée sur le bords de la bassine, puis du cône de carton. Après avoir fermé le joint entre le cône et la bassine par une bande

Digitized by Google

de papier gommé, on chauffe la bassine avec modération : la matière se volatilise, le papier à filtrer retient les projections et est traversé par la vapeur qui se condense contre les parois du cône sous forme de cristaux qui seront d'autant plus beaux que la volatilisation se sera faite plus lentement.

c) **Calcination, carbonisation.**

La *calcination* est l'opération qui consiste à chauffer fortement un corps à l'abri de l'air. Elle a pour résultat d'éliminer complètement les produits volatils pour ne conserver que le résidu.

Ces produits volatils peuvent : 1° préexister dans le produit, l'humidité, par exemple, 2° résulter de réactions chimiques déterminées par la chaleur ; par exemple, CO_2 se dégageant des carbonates ; S se dégageant de la pyrite $Fe\,S_2$, pour donner lieu à un sulfure moins sulfuré ; O se dégageant d'un peroxyde, ou même d'un oxyde (Hg O, par ex.) ; gaz et vapeurs diverses qui se dégagent dans le cas de matières organiques.

Dans ce dernier cas, quand ce résidu est du charbon, plus ou moins mélangé de substances minérales fixes (calcination du bois, de sucre, etc.), la calcination se désigne plutôt sous le nom de *carbonisation*.

Digitized by Google

La calcination et la carbonisation s'opèrent dans des vases où l'air ne peut avoir accès ou se renouveler; par exemple, dans des *creusets munis de leurs couvercles,* le couvercle étant luté ou non, dans des *tubes*, des *ballons,* des *cornues* de verre ou de grès, les appareils de verre ne pouvant d'ailleurs pas supporter une température dépassant le rouge sombre.

On reconnait habituellement que la calcination et la carbonisation sont complètes quand il ne se dégage plus ni vapeur, ni gaz. Deux pesées consécutives ne laissent plus constater de perte par cette opération.

d) **Grillage, incinération.**

A l'inverse de la calcination, le *grillage* consiste à chauffer un corps au contact de l'air. Cet air intervient par son oxygène, pour oxyder seulement, ou pour oxyder, d'une part, et chasser, d'autre part, l'un ou l'autre des composants d'un corps en le rendant volatil. Ainsi, les sulfures de fer donnent de l'anhydride sulfureux et de l'oxyde de fer.

Dans le cas des composés organiques, le bois, par exemple, tout le carbone est transformé en CO ou CO_2, tout l'H en H_2O, etc. et il ne reste que les matières minérales fixes qui pouvaient préexister dans la matière. Ce résidu est appelé *cendres*; l'opération elle-même porte le nom d'*incinération.*

Digitized by Google

Le grillage et l'incinération exigent des appareils où l'air puisse avoir libre accès.

On emploie parfois des capsules plates de platine, mais le grillage des matières contenant S, As, etc. détériorerait ces appareils et demande des capsules de porcelaine ou mieux de terre réfractaire; on a, spécialement pour cet usage, des *têts à griller,* fig. 113 et 114, qui ne sont que de petites capsules fort aplaties.

L'opération se fait très-bien au four à moufle. La substance préalablement réduite en poudre très fine, doit être remuée constamment au moyen d'un petit ringard ou spatule de porcelaine ou de fer.

Quand la substance est facilement fusible, la stibine, par exemple, il est nécessaire de chauffer doucement et progressivement, *en remuant bien*; si l'on chauffait trop vite, la matière se fondrait et il faudrait recommencer le broyage.

Pour l'*incinération*, on prend habituellement des capsules de porcelaine ou de platine. Il n'est généralement pas besoin de précautions spéciales. S'il s'agit de l'incinération d'un filtre chargé d'une substance, qu'on doit peser ensuite, il est bon de détacher d'abord cette substance, de la mettre au fond de la capsule puis de plier le filtre et le mettre au-dessus de la matière. La capsule est alors chauffée avec

Digitized by Google

précaution. D'autres fois quand il n'y a que très peu de matière dans le filtre, on pourra le plier de manière à rassembler le tout sous un petit volume, l'entourer de quelques spires d'un fil de platine dont on tiendra l'extrémité à la main et qui permettra d'incinérer parfaitement au moyen de la flamme d'un bec Bunsen, à l'abri des courants d'air et au-dessus d'une plaque ou d'une soucoupe en porcelaine afin de pouvoir recueillir les parcelles qui se détacheraient du petit paquet chauffé. On s'aperçoit d'ailleurs que l'incinération est terminée quand on ne perçoit plus aucun point incandescent dans la masse chauffée.

e) **Coupellation.**

La *coupellation* n'est qu'un cas particulier de grillage et constitue l'opération qu'on fait subir au *plomb d'œuvre* pour en séparer l'argent ou l'or qu'il contient. On chauffe dans ce but le plomb d'œuvre au contact de l'air dans une *coupelle* en terre d'os : le métal fond ; le plomb se transforme en oxyde, qui est absorbé par la coupelle, les métaux nobles restent seuls inoxydés.

On désigne sous le nom de coupelle une masse tronconique dont la grande base est légèrement creusée, fig. 115. Les parois et le fond sont relativement fort épais. Le com-

Digitized by Google

merce enfournit de toutes grandeurs. La coupelle est faite de terre d'os, c'est-à-dire, de poudre d'os parfaitement incinérés. Cette terre d'os est très poreuse et elle jouit de la propriété d'être imperméable au métal, tandis qu'elle absorbe en grande quantité l'oxyde de plomb fondu, à mesure de sa formation, de telle sorte que la surface du plomb d'œuvre reste toujours brillante et continue à absorber rapidement l'oxygène de l'air, jusqu'à oxydation complète. L'argent ou l'or inoxydé se retrouve au centre du creux de la coupelle à l'état de globule brillant.

Cette opération demande des soins spéciaux qui sont du domaine de la docimasie et que nous n'avons pas à exposer ici.

f) **Réduction**

La *réduction* a pour but d'expulser tout ou partie de l'oxygène d'une combinaison oxydée quelconque. Cette opération, que l'on peut faire aussi par voie humide, s'exécute par voie sèche à des températures plus ou moins élevées, en faisant agir sur le corps oxydé un *réducteur* qui, ayant plus d'affinité pour l'oxygène, l'enlève et forme avec lui un composé volatil ; le corps oxydé, privé ainsi de tout ou partie de son oxygène est alors dit *réduit*.

Les corps que l'on emploie comme réduc-

Digitized by Google

teurs sont solides ou gazeux. Parmi les solides, nous avons le carbone sous différents états, ou des composés de carbone, sucre, fécule, graisses, cyanures, etc.; parmi les réducteurs gazeux, l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou des gaz ou vapeurs hydrocarburés, tels que le gaz d'éclairage, etc.

Les appareils que l'on emploie pour faire agir les réducteurs solides sont les creusets munis de leurs couvercles. Le corps oxydé est mélangé au réducteur en excès, charbon de bois par exemple, réduit en poudre on en remplit le creuset qu'on munit de son couvercle, on lute et l'on chauffe.

Ce procédé peut très bien s'employer quand le corps réduit ne doit pas se fondre et se réunir en culot.

Si, au contraire, la partie réduite est un métal qu'on veut obtenir à l'état de culot, un excès de réducteur en empêcherait la formation et l'on risquerait de n'avoir que des grenailles disséminées; dans ce cas, il est préférable de faire la réduction par *cémentation* en employant le creuset *brasqué*. C'est alors la brasque même qui est le réducteur. La matière est introduite avec soin au fond du creuset, on tasse légèrement, puis on remplit le tout avec du poussier de charbon de bois; on met le couvercle, puis on chauffe. La matière contact

Digitized by Google

intime avec la brasque se réduit : il se forme, grâce à l'excès de charbon, de l'oxyde de carbone, qui se répand dans toute la masse et réduit le corps oxydé en passant lui-même à l'état d'anhydride carbonique. Le CO_2 est lui-même réduit à l'état de CO par le charbon ; le corps oxydé, est réduit dans toute son épaisseur, et le métal se rassemble aisément pour former un culot. On enlève le creuset, on laisse refroidir et le culot peut être retiré du creuset brasqué.

Ajoutons que, si la matière à réduire n'est pas elle-même un oxyde fort pur, mais contient, comme il est d'habitude pour les minerais, des matières étrangères connues sous le nom de *gangues,* on devra connaître la nature de ces gangues et mélanger intimement à la matière une autre substance, un *fondant,* qui agissant sur elles, les vitrifie, les transforme en un verre, laitier ou scorie bien fusible, à travers lequel le métal fondu pourra gagner le fond pour s'y réunir et former le bouton métallique. Sans cela, le métal se réduirait, mais resterait disséminé dans la masse.

Pour opérer la réduction au moyen des réducteurs gazeux, on doit préalablement préparer ces gaz, les *dessécher* avec soin, puis les faire passer sur la matière placée soit directement dans un tube de verre, de grès, de por-

Digitized by Google

celaine ou de fer suivant le degré de température nécessaire, soit dans une petite nacelle de porcelaine, posée elle-même dans le tube, fig. 116. Le tube sera chauffé, soit dans la grille à charbon, fig. 91, soit dans la grille à gaz, fig. 90, ou, comme on le voit, fig. 117, dans un four à réverbère. On ne doit chauffer que quand le gaz réducteur a déjà rempli tout l'appareil, afin d'éviter les explosions qui pourraient se produire si l'on faisait arriver de l'hydrogène dans des appareils chauds et remplis d'air.

On peut aussi mettre la substance à réduire dans un creuset de porcelaine dont le couvercle percé laisse passer un tube de même nature, qui y amène le gaz réducteur, ainsi que le représente la fig. 118.

Digitized by Google

OPÉRATIONS DE LA VOIE HUMIDE.

a) SOLUTION, DISSOLUTION.

Quand un corps solide est mis en contact avec un liquide, il arrive souvent que ce corps disparait en prenant lui-même la forme liquide. On dit qu'il est *dissous*.

Le liquide peut n'avoir qu'une simple action physique sur le corps solide : l'opération est alors désignée sous le nom de *solution*. Elle n'est habituellement accompagnée d'aucun dégagement de chaleur : au contraire, il se produit souvent un abaissement de température, qui est parfois tel qu'on utilise cette propriété pour obtenir du froid, dans les *mélanges réfrigérants*, et la matiére dissoute n'a pas changé de nature; Ex : solution de sel marin dans l'eau.

Dans d'autres cas, le liquide peut agir chimiquement, avec élévation de température, sur le corps disous, dont les propriétés ont complètement changé. On désigne cette opération plus particulièrement sous le nom de *dissolution*. Exemple : acide nitrique et cuivre.

La distinction entre solution et dissolution

Digitized by Google

est loin d'être toujours respectée. En outre, ces mots désignent indistinctement, non seulement les opérations mêmes, mais aussi le liquide qui en est le résultat, qu'il s'agisse d'une solution simple ou physique, ou d'une dissolution chimique.

Cette opération a généralement pour but ou de faciliter les réactions chimiques, ou de séparer les corps solubles d'avec les insolubles.

Les liquides employés se désignent sous le nom de *dissolvants* ou *véhicules,* jadis *menstrues*. Les dissolvants simples les plus habituellement employés sont l'eau l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, la benzine, le sulfure de carbone. Les dissolvants chimiques peuvent être de nature très variée; nous n'avons pas à nous occuper ici des réactions qui se produisent lors de la dissolution.

La solution s'opérant au contact même des corps, il faut, pour la hâter, augmenter les les surfaces en broyant le corps à dissoudre et en agitant le tout. Elle peut se faire à chaud ou à froid; en général, la chaleur exalte le pouvoir dissolvant, influe non seulement sur la rapidité de la solution mais sur la quantité de matière dissoute dans un volume donné du dissolvant.

A chaque température correspond une pouvoir dissolvant spécial du liquide examiné et

Digitized by Google

quand un liquide a dissous tout ce qu'il pouvait dissoudre d'un corps, on dit qu'il est *saturé,* qu'il a atteint son *degré de saturation.* Les expressions : *solution saturée à froid, saturée à chaud, saturée à telle température* sont la conséquence de ce fait.

L'expérience a donné pour un même sel le degré de saturation aux diverses températures, ce qui a permis de déterminer la position de divers points dont les ordonnées représentent les quantités de matière dissoute dans cent parties d'eau à une température représentée par la longueur de l'abscisse. Ces divers points raccordés forment une *courbe de solubilité* de ce sel, courbe qui n'est que la représentation graphique des résultats de l'expérience.

Ces courbes de solubilité permettent de résoudre très rapidement ces trois problèmes :

Déterminer : 1° la quantité d'un sel qu'une quantité donnée d'eau peut dissoudre à une température déterminée;

2° la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre une quantité déterminée de sel à une température donnée.

3° la température à laquelle il faut porter un volume determiné d'eau pour dissoudre une quantité donnée de sel.

Une solution saturée d'un sel a encore la propriété de pouvoir dissoudre un autre sel et

Digitized by Google

l'on se sert parfois de cette propriété pour purifier diverses substances : ainsi, du nitrate de potassium contenant un peu du chlorure de sodium en sera vite débarassé si on le lave avec une solution saturée de nitrate de potassium qui dissoudra le chlorure de sodium.

Ajoutons qu'une solution saturée d'un sel qui a redissous un autre sel peut encore parfois redissoudre une quantité supplémentaire du premier, quand, par suite d'actions chimiques, il y a des modifications dans la nature des sels dissous, doubles décompositions, etc.

On sait aussi qu'à cette règle générale de la saturation des solutions, il y a une exception : certaines solutions saturées à chaud peuvent être concentrées ou refroidies et se présenter, dans des conditions spéciales et instables, à l'état de *sursaturation,* c'est-à-dire qu'elles contiennent en solution une quantité de matière plus grande que la courbe de solubilité ne l'indique. Il suffit d'une agitation, de l'addition à la solution d'un cristal identique au sel dissous, pour que la cristallisation de tout ce qui est en sursaturation se produise et que la solution redevienne simplement saturée, (solution de sulfate de sodium).

Les solutions saturées ont des points d'ébullition fort variables d'après la nature du corps dissous et qu'il est utile de connaitre dans

Digitized by Google

certaines applications. Ainsi, pour les solutions saturées de :

Carbonate de sodium, le point d'ébullition est de . . .	104°,6
Chlorure de sodium	108,4
Chlorure d'ammonium	114,2
Azotate de potassium	115,9
Azotate de sodium	121
Carbonate de potassium	135
Azotate de calcium	151
Chlorure de calcium.	179,5

Les liquides et les gaz peuvent également se dissoudre dans certains dissolvants et donner lieu aussi à des solutions simples ou à des dissolutions chimiques.

Nous ne nous occuperons pas de ces solutions ici.

Les appareils que l'on emploie pour dissoudre les corps solides sont les *capsules*, les *bassines*, les *tubes*, les *fioles*, les *ballons*, les *matras*, les *cornues*, les *vases à dissolution*, les *vases de Berlin*, les *vases coniques* d'Erlanger et les *appareils à déplacement*.

Ajoutons à cela les *spatules* et les *agitateurs* qui servent à renouveler les surfaces. Les baguettes de verre plein, à bouts émoussés, sont les plus employées pour agiter les liquides.

Les *capsules* sont de petits vases à fond rond, fig. 119, ou à fond plat, fig. 120, qui conviennent fort bien pour les solutions. Il y en a de toutes dimensions.

Digitized by Google

Il y a les capsules de platine inattaquables par la plupart des réactifs mais dans lesquelles on ne peut donner lieu à la formation de chlore, brôme iode, eau régale, alcalis caustiques.

On a encore la capsule d'argent réservée pour les alcalis caustiques.

La capsule de fer nickelé n'est guère encore employée, malgré les bons services qu'elle peut rendre.

Les capsules de porcelaine sont d'un usage fort commode, si on a soin, de les échauffer et de les refroidir graduellement.

Les capsules de verre sont aussi d'un bon usage, quand elles sont de verre fort minces; les fonds de cornue ou de ballons brisés constituent des capsules de bonne qualité.

Les *bassines* sont à fond plat ou arrondi, et de grandeurs variables, elles sont parfois munies de menottes pour en faciliter le maniement.

On se sert de bassines quand on opère sur d'assez grandes masses et il faut bien veiller à ce que ni le dissolvant, ni la dissolution n'ait de réaction sur la matière dont la bassine est faite.

Les bassines d'argent et celles de fonte servent parfois pour les solutions d'alcalis caustiques. Il y a aussi des bassines de platine.

Digitized by Google

Les bassines de grès, de porcelaine sont utilisées quand les dissolvants sont acides et aussi pour la solution de la plupart des sels.

Les bassines de fer émaillé ont été proposées pour le même usage, mais elles sont généralement peu utilisées dans les laboratoires de chimie ; l'émail se détache trop aisément.

Les *tubes à réaction,* fig. 127, sont très-utiles quand on n'a à dissoudre qu'une petite quantité de matière. Ils sont habituellement réunis, au nombre de dix ou douze, sur un support, fig. 128.

Les *tubes scellés* aux deux extrémités sont parfois employés quand, pour obtenir la dissolution, les matières doivent réagir à chaud, pendant un temps plus ou moins long sous pression.

Les *fioles* ne peuvent guère être utilisées que pour des solutions à froid, les irrégularités dans l'épaisseur du verre ne permet point de les chauffer.

Les *ballons* et les *matras*, fig. 126, ballons dont le fond a été aplati, sont très utiles parce qu'avec quelques précautions ils supportent très-bien l'action de la chaleur. En les tenant à goulot incliné, on prévient toute perte par projection, quand il y a effervescense.

Les *cornues* remplacent parfois les ballons et matras quand le dissolvant étant volatil, on

Digitized by Google

ne veut point en perdre. On met le col de la cornue en communication avec un appareil de condensation.

Les *verres à pied*, fig. 125, sont très-utiles pour les solutions à froid.

Les *vases à dissolution*, fig. 124, ont le fond fort épais, ce qui empêche de les employer pour les solutions à chaud; mais leur bas prix fait qu'ils sont d'un usage répandu.

Les *verres* ou *vases de Berlin*, fig. 122, sont au contraire à fond mince et constituent un des appareils les meilleurs et les plus employés pour la dissolution. Le commerce en fournit maintenant de verre trempé, qui sont d'une solidité à toute épreuve; nous ne pouvons cependant les conseiller, parce que ce verre trempé se brise parfois spontanément et avec éclat, de sorte que des projections dangereuses pourraient être à craindre.

Les *verres d'Erlanger*, fig. 123, sont une modification de la forme de ces vases pour empêcher les projections et les pertes de liquide, quand la dissolution se fait avec effervescence.

Enfin, les *appareils à déplacement*, de formes fort variées, servent à obtenir, à froid ou à chaud, des solutions claires et limpides, fig. 148 et fig. 149, pl. 11, de substances solubles extraites de matières qui n'en contiennent que de petites quantités. Ex : extraction du tan-

Digitized by Google

nin de la noix de galles en le dissolvant par l'éther.

La partie essentielle de l'appareil à déplacement est un récipient conique, A, fig. 148, ou cylindrique, dont la douille inférieure est munie d'un tampon d'une matière filtrante, d'ouate, par exemple. La substance à traiter est réduite en poudre grossière et placée dans ce vase; on y introduit ensuite le dissolvant qui, en passant lentement, se charge des principes solubles, puis se rend dans le flacon placé en dessous. On peut obliger le liquide à rester en contact avec la substance en employant un appareil à robinet, ou en bouchant hermétiquement la tubulure du dessus.

Si le liquide est volatil, on peut, pour éviter d'en perdre, relier la partie C de l'appareil à la partie A au moyen du tube D E; le liquide dissolvant peut être introduit par le tube en S.

On continue la lixiviation tant que le liquide qui tombe de A en C continue à dissoudre quelque chose, ce que l'on reconnait à la couleur ou autrement.

Dans certains cas où le dissolvant est fort volatil, on peut, pour éviter d'avoir des solutions trop étendues, faire usage de l'appareil, fig. 149. La solution est volatilisée au bain marie et va se condenser au haut de l'appareil, pour retomber, goutte à goutte et pure, sur la

Digitized by Google

substance à lixivier, tandis que les principes solubles restent dans le récipient du dessous.

Pour obtenir des solutions de sel, on se sert aussi souvent du *mortier* et du pilon : la matière est broyée avec addition d'un peu d'eau, que l'on décante et renouvelle : on obtient ainsi rapidement une solution concentrée, mais non saturée.

Pour avoir une solution saturée à froid, ordinairement on laisse refroidir une solution concentrée à chaud ; le refroidissement doit y déterminer la précipitation du sel dissous en trop et le liquide restant est saturé à froid.

Pour obtenir une solution saturée à la température de l'ébullition, on fait bouillir le liquide et on y ajoute du corps à dissoudre jusqu'à ce qu'il ne s'en dissolve plus.

Pour l'extraction des principes solubles qui se trouvent dans les corps organisés, on peut souvent employer les appareils à déplacement mais il est parfois plus avantageux d'employer d'autres appareils où l'on peut mieux régler la température de l'opération d'après la nature du dissolvant ou du produit à extraire. La solution reçoit alors différents noms :

Macération, solution lente, opérée à la température ordinaire.

Digestion, solution lente, opérée à une température de 15 à 65°.

Digitized by Google

Infusion, solution opérée plus ou moins rapidement, à une température de 65 à 90°, et obtenue en versant le liquide bouillant sur la matière. Quelquefois on chauffe graduellement jusque vers 90°.

Décoction, solution plus ou moins vive qui s'opère à la température d'ébullition du dissolvant.

b) PRÉCIPITATION, CRISTALLISATION PAR SOLUTION.

La précipitation est une opération qui a pour but d'obtenir à l'état solide un corps qui était dissous dans un liquide.

Cette précipitation peut d'ailleurs

1° être *lente* : c'est la *cristallisation;*

2° être assez *subite* : c'est la *précipitation proprement dite.*

Précipitation lente, cristallisation.

La *cristallisation par solution* est une précipitation lente, régulière, qui laisse aux molécules dissoutes le temps et la faculté de se grouper suivant des lois spéciales, pour donner lieu à des *cristaux* affectant des formes caractéristiques, constantes pour chaque corps.

C'est une opération physique de la plus grande importance pour le chimiste, qui l'utilise

Digitized by Google

souvent pour obtenir les corps cristallisés à un état de pureté auquel il ne pourrait atteindre par d'autres méthodes.

Nous avons déjà vu précédemment deux modes de cristallisation par voie sèche, savoir, par fusion, p. 101 et par sublimation, p. 102.

La cristallisation par voie humide se fait de deux manières :

1° par le *refroidissement* plus ou moins lent d'une solution saturée à chaud ;

2° par l'*évaporation spontanée* ou *artificielle* d'une solution froide.

1° Quand la substance dissoute est plus soluble à chaud qu'à froid, le simple refroidissement fait revenir à l'état solide toute la quantité qui ne peut rester en solution par suite de la différence du degré de saturation à chaud et à froid. Si ce refroidissemenl se fait lentement et tranquillement, les cristaux produits seront d'autant mieux formés que le refroidissement sera plus lent et en quantité d'autant plus considérable que la différence entre les états de saturation à chaud et à froid sera plus considérable.

Si, au contraire, le refroidissement est plus rapide et qu'on remue la masse pendant la formation des cristaux, ceux-ci seront d'autant plus petits et plus mal formés, que la masse aura été plus agitée et refroidie plus rapidement.

Digitized by Google

On désigne sous le nom d'*eau mère* le liquide dans lequel les cristaux se sont formés.

Les appareils à employer sont : des *cristallisoirs* spéciaux ou des *bassines,* des *capsules,* des *verres à pied,* des *vases à dissolution,* etc.

On opère d'ailleurs comme suit. D'abord on prépare une solution bien limpide et saturée à chaud ; on la verse dans un cristallisoir de verre, fig. 129, large vase cylindriques, d'une hauteur égale au tiers environ du diamètre, ou dans un des récipients ci-dessus. Si l'on veut que le refroidissement soit bien lent, on recouvre d'un couvercle et l'on entoure le tout de flanelle, ou d'autres matériaux mauvais conducteurs de la chaleur.

2° L'*évaporation spontanée* ou *artificielle* d'une solution froide s'emploie surtout pour les substances qui ne sont guère plus solubles à chaud qu'à froid.

On prépare une solution saturée à froid, et on la place dans un cristallisoir qu'on recouvre d'une feuille de papier Joseph criblée de trous, d'une étamine etc. et qu'on abandonne dans une place dont l'atmosphère est sèche et se renouvelle régulièrement. L'évaporation se fait ainsi spontanément et avec une très grande lenteur, ce qui permet aux molécules de se fixer avec toute la régularité possible ; aussi, c'est ce mode de cristallisation

Digitized by Google

qui permet d'obtenir les cristaux les mieux formés.

On peut même *nourrir les cristaux* et en obtenir de très gros. Pour cela, quelques cristaux s'étant formés, on choisit les plus beaux et les plus réguliers; on tire la solution à clair et on y place les cristaux choisis; on les retourne de temps à autre. Ils continuent à croître et finissent par devenir aussi volumineux qu'on le désire, tout en conservant la régularité de leurs formes.

L'évaporation peut d'ailleurs être activée *artificiellement*, de diverses manières : en mettant le vase dans une armoire en communication avec une cheminée, en desséchant l'atmosphère par des matières hygroscopiques, en la maintenant à une température plus ou moins élevée mais régulière, etc. On comprend que des soins apportés à cette évaporation artificielle dépendront la beauté et la régularité des cristaux.

Les cristaux obtenus par l'un ou l'autre de ces procédés de la voie humide peuvent être *anhydres* (sel marin, salpêtre, etc.) Souvent ils entraînent entre les interstices des lamelles cristallines certaine quantité, toujours faible, de l'eau dissolvante, qu'on appelle *eau d'interposition*. C'est à elle que certains cristaux doivent d'humecter le papier

Digitized by Google

entre lequel on les comprime, ainsi que celle de se fendiller et de *décrépiter* quand on les chauffe brusquement.

Dans d'autres cas, les cristaux contiennent de l'*eau de cristallisation*, appelée aussi *eau d'hydratation*. Elle fait partie intégrante de leur constitution; elle est en quantité invariable pour un même corps, cristallisant dans des conditions données. C'est dans cette eau de cristallisation que certains sels se liquéfient à des températures peu élevées en subissant la fusion aqueuse ; c'est souvent elle qui détermine la manifestation de la couleur que les cristaux hydratés affectent alors que les sels anhydres sont blancs. Le sulfate ferreux, le sulfate de cuivre, etc. sont dans ce cas.

Cette eau se sépare d'ailleurs assez facilement par l'action de la chaleur, quelquefois même une simple exposition à l'air suffit par exemple dans les cristaux *efflorescents*.

Précipitation proprement dite.

La précipitation proprement dite est une opération qui consiste à séparer rapidement d'un liquide un corps solide qui y était dissout ou qui vient de s'y former. On l'obtient en modifiant la nature ou du dissolvant, ou du corps dissous, car toute précipitation est le résultat d'un changement survenu entre ces deux agents.

Digitized by Google

Habituellement, la précipitation est déterminée par un phénomène chimique : alors le corps précipité n'est pas celui qui existait dans la solution. Parfois, elle est le résultat d'un simple changement physique et alors le précipité est la matière même qui était dissoute; par exemple, une solution aqueuse de sulfate de potassium laisse précipiter ce sel quand on y ajoute de l'alcool (modification du dissolvant).

Le réactif employé pour déterminer ces changements est appelé *précipitant*; le corps solide qui se forme dans le liquide est désigné sous le nom de *précipité*.

Les *précipitants* peuvent d'ailleurs être solides, liquides ou gazeux. Ces derniers ont l'avantage de ne pas augmenter la dilution des solutions et avec eux on n'a pas autant à craindre les excès de réactif.

En général, la précipitation ne doit pas se faire sur des solutions trop étendues.

Il est bon d'ajouter du précipitant aussi longtemps qu'il y a précipitation. Pour bien saisir ce point, on laisse le liquide s'éclaircir, puis on examine si l'addition de quelques gouttes du réatif détermine encore un précipité ou un trouble. Au lieu d'attendre que le liquide s'éclaircisse, on peut en filtrer une petite partie et faire l'essai sur le liquide clair ainsi obtenu.

Digitized by Google

Parfois, pour que la précipitation soit complète, on ne doit employer qu'une quantité bien déterminée de précipitant, en évitant d'en mettre un excès. C'est le cas où le précipité produit se dissout dans le précipitant.

Les précipités sont d'ailleurs caractérisés par la manière dont ils se présentent : on distingue des précipités *pulvérulents, amorphes, cristallins, floconneux, nuageux, caillebotés, gélatineux, légers, lourds,* etc. Ils sont parfois lents à se produire ; mais, en général, ils se produisent rapidement, surtout si l'on prend soin d'agiter et de chauffer. En chauffant, le précipité est généralement plus dense et se dépose plus rapidement.

Quand la solution est fort étendue, ou quand le précipité est assez soluble, il arrive que celui-ci au lieu de se séparer complètement ne forme qu'un simple trouble dans la liqueur, qu'on aperçoit plus aisément en regardant le liquide à travers une forte épaisseur. On dit alors que la liqueur *louchit,* s'*opalise,* etc.

Les appareils où se fait la précipitation sont les *tubes d'essai,* les *verres à pied,* les *ballons, matras, vases à dissolution, vases de Berlin,* qu'on emploie, comme pour les dissolutions, en observant que certains de ces appareils peuvent seuls être chauffés.

L'emploi des ballons et des matras est assez in-

Digitized by Google

commode quand on doit recueillir le précipité, surtout quand celui-ci s'attache aux parois du vase et c'est assez souvent le cas. Le précipité se détache alors, soit au moyen d'un jet mince d'eau, comme pour le lavage, soit à l'aide d'une plume, de l'extrémité d'une baguette de verre garnie de caoutchouc, etc.

—

L'opération qui, habituellement, suit immédiatement la précipitation est une des plus importantes de la voie humide, et consiste dans la séparation du liquide d'avec le solide précipité ou tenu en suspension. Cette séparation s'opérera par divers procédés, décantation, filtration, etc. suivant l'état du précipité, solide, la grosseur de ses particules, sa densité, etc.

c) DÉCANTATION.

Si le précipité est assez grenu et assez dense pour se déposer rapidement au fond du liquide qui le tient en suspension, la *décantation* permet de séparer aisément le liquide. Pour cela, le tout étant dans un vase haut et étroit, comme le vase à dissolution, fig. 124, qui convient parfaitement, on laisse déposer; le liquide s'étant bien éclairci, on incline le vase, et le liquide s'en écoule le long d'une baguette

Digitized by Google

de verre, préalablement mouillée, qu'on applique contre le bec du vase, fig. 130; on arrête l'écoulement quand il y a à craindre que du précipité soit entraîné. On a parfois des vases spéciaux avec des tubulures à diverses hauteurs, ce qui permet de laisser écouler le liquide clair sans remuer la couche de précipité. Quel que soit le vase employé, il y reste une certaine quantité de solution mouillant le précipité.

Pour enlever ce liquide ou, pour mieux dire, le remplacer par de l'eau pure, on remplit le vase d'eau distillée, on met le précipité en suspension, puis ayant laissé reposer, on décante de nouveau; on peut répéter deux ou trois fois ces décantations ou lavages consécutifs et le précipité n'est plus alors mélangé que d'eau pure; ce qu'on doit d'ailleurs vérifier en évaporant, sur une feuille de verre ou de platine, une goutte, qui ne doit pas laisser le moindre résidu si le lavage est complet.

Le précipité ainsi lavé peut d'ailleurs être débarassé de cette eau pure par une dessication, ainsi que nons le verrons bientôt.

Quand il faut une exactitude rigoureuse, la décantation peut rarement être employée; mais, dans bien des cas, elle est fort utile. On peut, au lieu de déverser le liquide en inclinant le vase, l'aspirer avec précaution à l'aide d'une pipette soit directement, soit par l'intermé-

Digitized by Google

diaire d'une poire de caoutchouc. Il est plus avantageux de se servir d'un siphon dont la petite branche est recourbée horizontalement, fig. 131, ce qui permettra de vider le liquide jusque tout contre le niveau du précipité. Ce siphon pourra le plus souvent être amorcé à l'eau distillée, sinon on l'amorcera avec le liquide même.

On peut aussi laver le précipité en ajoutant de l'eau pure à plusieurs reprises, et répétant chaque fois le siphonnement comme nous l'avons vu pour la décantation.

d) FILTRATION.

La *filtration*, qui permet d'obtenir une séparation plus rapide et plus parfaite, consiste à faire passer le liquide contenant le précipité à travers une *substance filtrante* ou un *filtre* dont les pores, ou interstices sont assez larges pour laisser passer le liquide et assez petits pour retenir les particules solides. On conçoit que le choix du filtre dépendra de la grosseur de ces particules et de la nature du liquide.

Si la substance à séparer est filamenteuse ou en particules grossières, on peut filtrer à travers une *étamine* ou toile à mailles assez larges, fixée à quatre pointes posées aux quatre coins d'un cadre en bois, désigné sous le nom de *carrelet,* fig. 133. Si la substance est en parti-

Digitized by Google

cules plus ténues, on peut remplacer l'étamine par une tissu plus serré ou la recouvrir d'une feuille de papier à filtrer.

Un autre mode de filtration rapide et pouvant s'appliquer à des substances fort tenues est l'emploi de la *chausse d'Hippocrate*, filtre conique en feutre plus ou moins épais qu'on attache à un support spécial, fig. 134, ou aux pointes d'un carrelet.

Ces diverses matières filtrantes ne peuvent convenir s'il s'agit de filtrer un liquide caustique, qui attaquerait la fibre de la toile, du papier ou du feutre; on peut alors faire usage d'amiante, de laine de verre, etc., ou même d'une petite couche de sable quarzeux ou de charbon de bois qu'on place au fond d'un entonnoir ordinaire ou d'un entonnoir à robinet, fig. 132.

Si le liquide est fort volatil ou se décompose à l'air, on couvrira l'entonnoir ou bien l'on emploiera l'appareil fig. 148, ou toute autre disposition d'appareil à déplacement.

Si l'on a à filtrer des substances dont la solution n'est bien fluide qu'à chaud, il faudra maintenir l'appareil de filtration à la température convenable. On pourra pour cela disposer l'entonnoir dans une étuve spéciale, à double enveloppe, contenant de l'eau ou de l'huile et chauffée au moyen de la chaleur d'une

Digitized by Google

petite lampe placée sous un appendice fixé à l'étuve, fig. 150. Le liquide y contenu s'échauffe par circulation et l'entonnoir lui-même peut ainsi conserver une température suffisante.

Le *papier à filtrer* est un papier non collé, qui forme une excellente matière filtrante. La cellulose s'y trouve à l'état de brindilles plus ou moins longues et entrelacées, formant une espèce de tissu feutré qui constitue la feuille de papier. C'est à travers les interstices existant entre ces brindilles de cellulose que se fait la filtration. Pour que ce papier soit perméable il ne doit avoir subi aucun encollage.

Dans certains cas, la rapidité de la filtration est la principale qualité qu'on réclame d'un filtre; mais, quand on s'occupe d'analyses chimiques, on demande surtout à un filtre qu'il n'amène pas de matières étrangères. Dans ce cas, on ne considère comme papiers à filtrer de bonne qualité que ceux qui ne sont composés que de cellulose à peu près pure. Ils ne laissent alors que des traces de cendres quand on les soumet à l'incinération. Le papier suédois, le papier Berzelius, etc. sont dans ce cas. D'autres, et spécialement le papier Joseph ordinaire, laissent une quantité notable de cendres, qu'on doit déterminer par une incinération. Un filtre de dix centimètres de diamètre ne doit pas laisser plus d'un milli-

Digitized by Google

gramme de cendres. On peut d'ailleurs diminuer cette quantité, et améliorer ainsi considérablement la qualité du papier, en soumettant celui-ci à l'action dissolvante prolongée d'eau acidulée d'acide chlorhydrique, qui entraîne la plupart des matières formant la cendre. On a même fait aussi usage d'acide fluorhydrique dans ce but.

Les filtres de papier doivent être maintenus par des entonnoirs généralement de verre qu'ils ne doivent jamais déborder.

Les entonnoirs employés pour la filtration sont des vases coniques, d'un angle de 60°, dont le sommet est prolongé en douille plus ou moins longue, fig. 136. L'entonnoir de la forme de la fig. 137 n'est pas convenable pour supporter les filtres; il ne sert que pour faciliter l'introduction de liquides dans des vases à goulot étroit.

L'entonnoir lui-même est soutenu par un support spécial, fig. 138, ou par les rebords du vase même qui reçoit le liquide filtré.

Le papier peut servir à former des *filtres plats* ou des *filtres à plis*.

Quand on n'a que peu de liquide à filtrer, ou quand le résidu que le filtre retient doit être lavé, puis recueilli, c'est au filtre plat que l'on a recours.

Ce filtre est très-simple à confectionner : on

Digitized by Google

prend un carré de papier à filtrer, fig. 139, on le plie suivant les deux lignes médianes, A B, C D; perpendiculaires l'une à l'autre, puis l'on coupe le papier ainsi plié suivant la courbe ponctuée de la fig. 140. On l'ouvre ensuite en prenant trois épaisseurs de papier d'un côté et une de l'autre, de manière à obtenir le filtre uni ou plat, fig. 141, pouvant s'appliquer exactement contre la paroi intérieure de l'entonnoir.

Le papier coupé en rond que le commerce fournit, donne immédiatement un filtre plat en le pliant suivant deux diamètres perpendiculaires l'un à l'autre.

Ce filtre a l'avantage de laisser bien accessible tout le précipité qui doit être lavé, mais il a l'inconvénient de donner une filtration assez lente par suite de l'adhérence complète du papier contre l'entonnoir. Pour activer cette filtration, nous conseillons de placer les filtres plats, dans des *entonnoirs striés* ou *ondulés*. Les ondulations ont un millimètre environ de relief et sont dirigées dans le sens des génératrices du cône du pavillon. Avec cet entonnoir, la filtration est singulièrement accélérée et l'on réunit les avantages du filtre uni à ceux du filtre à plis que nous allons examiner.

Quand on n'a plus à s'occuper du résidu retenu par la filtre et que l'on désire une filtration assez prompte, on fera bien de recourir au filtre à plis.

Digitized by Google

La confection de ce filtre demande quelque précaution. Le carré de papier fig. 142, est d'abord plié en deux suivant les diagonales, fig. 143; puis plié encore suivant la ligne ponctuée de la fig. 143 pour prendre la forme indiquée fig. 144. On reprend alors une des ailes du papier et l'on divise l'angle formé par deux plis consécutifs par un pli nouveau, fig. 145 et l'on continue dans le même sens, de manière a avoir toujours les plis du papier disposés en zigzag, fig. 146. On dédouble de nouveau les quatre angles par quatre nouveaux plis en observant de retourner les plis qui ne se présenteraient pas en zigzag et finalement, quand on a plissé huit fois, on a une espèce d'éventail qui, déplié, présente la forme fig. 147, c'est-à-dire seize pans tous en zigzag, sauf deux diamétralement opposés qui font exception et qu'on dédouble en plissant de nouveau chacun de ces deux pans par un pli médian. On a finalement un filtre formé de 18 pans s'appliquant très-bien par neuf arêtes contre la paroi de l'entonnoir. La surface entière du papier sert ici de surface filtrante; elle ne se trouve pas appliquée complètement contre l'entonnoir, aussi, la filtration est-elle relativement fort rapide.

Il faut avoir soin de ne pas prolonger ces divers plis jusqu'au centre même, ce qui cer-

Digitized by Google

tainement occasionnerait la déchirure du papier en ce point.

La lenteur habituelle de la filtration a fait qu'on a recherché tous les moyens de la rendre un peu plus rapide et qu'on a introduit dans le laboratoire divers procédés dont nous devons dire un mot.

On filtre sous pression, pour terminer par *expression* une filtration commencée sur l'étamine. La matière est renfermée dans la toile et l'on exprime le liquide à l'aide d'une petite presse à balancier, fig. 135. Cette presse sert aussi pour extraire le jus de certaines pulpes ou râpures.

On peut aussi, au moyen d'air comprimé ou de vapeur, forcer le liquide à passer à travers une toile à mailles serrées. Les petits appareils utilisés dans ce but sont des *filtres-presses* analogues à ceux qui sont employés dans diverses industries.

Les appareils à filtration rapide les plus employés sont basés sur l'emploi du vide. On fait le vide sous le filtre, soit dans la douille même de l'entonnoir, soit dans un appareil sur lequel l'entonnoir est fixé.

Un simple tube de verre plus ou moins long et recourbé sur lui-même est adapté à la douille de l'entonnoir; il se remplit du liquide filtré et de bulles d'air, de telle sorte que la colonne

Digitized by Google

divisée du liquide produit une aspiration d'autant plus forte que ce tube est plus long.

Plus souvent l'entonnoir est placé sur un appareil dans lequel on fait un vide relatif, par exemple sur le goulot d'un flacon de Woolf à deux tubulures, ou d'un flacon dont le bouchon percé de deux ouvertures reçoit, dans l'une, l'entonnoir et dans l'autre, le tube par lequelle vide s'opère, fig. 154.

Il est parfois préférable, pour éviter un transvasement, de recueillir directement le liquide filtré dans un vase de Berlin ou autre; on pourra alors mettre ce verre en dessous de la douille de l'entonnoir fixé sur la tubulure centrale d'une cloche bitubulée, cloche dont la seconde tubulure communique avec l'appareil à faire le vide et dont le bord, usé à l'émeri, est placé sur une glace dépolie.

L'appareil le plus communément employé pour faire le vide est la *trompe*, fig. 153. L'eau, sous une certaine pression, pénètre dans l'appareil par le dessus, fig. 153, ou latéralement, fig. 154 et s'échappe par le bout effilé; elle enlève de l'air par *entraînement latéral*, et s'écoule dans le tuyau qui termine l'appareil en dessous. Ce tuyau est parfois recourbé, comme la fig. 153 le représente, parfois il est droit. La hauteur de ce tuyau (dont le diamètre doit rester en dessous de 5 à 6 millim.)

Digitized by Google

et la pression de l'eau à son arrivée à l'appareil influent sur le degré de vide que l'on peut obtenir au moyen de la trompe.

La fig. 154 représente la disposition adoptée par Bunsen: elle comporte un tube de sûreté pour retenir le liquide qui pourrait-être entrainé par accident (voir à la gauche de la figure) et un manomètre indicateur du vide.

L'aspiration au moyen de ces appareils est souvent assez forte pour déchirer le filtre au centre, là où il n'est pas supporté par la paroi de l'entonnoir; aussi, quand on veût recourir à ces appareils, est-il bon de placer au fond de l'entonnoir, un petit cornet formé d'une feuille mince de platine et dont la conicité est égale à celle de l'entonnoir; le filtre est alors placé et repose en son centre sur le cornet. Ainsi disposé, il résiste très-bien aux efforts d'une aspiration considérable. Il va sans dire que le filtre doit s'appliquer parfaitement contre la paroi du pavillon de l'entonnoir et ne laisser aucun intervalle par où l'air extérieur puisse pénétrer pour combler le vide de l'appareil.

— Le résidu qui reste sur le filtre, après que le liquide s'en est écoulé, doit souvent, surtout quand on s'occupe d'analyses chimiques, être recueilli et préalablement bien *lavé* pour le débarrasser de toutes les matières en solution qui le souillent.

Digitized by Google

Pour laver rapidement un précipité, on laissera d'abord bien égoutter tout le liquide et l'on remplira de nouveau tout le filtre avec de l'eau pure : une petite fontaine de compression, fig. 155, qu'on désigne sous le nom de *pissette*, sert très bien pour cet usage. Sous le jet d'eau qu'elle lance, le précipité se détache du filtre et se rassemble vers le fond. On peut accélérer encore d'avantage en se servant d'eau chaude, à l'aide d'une pissette dont le goulot est muni d'une menotte spéciale ou d'une garniture de ficelle bien serrée, fig. 156.

L'eau de lavage s'étant de nouveau écoulée, on repète la même opération, à plusieurs reprises. On opère par lavages distincts, c'est-à-dire en n'ajoutant pas de nouvelle eau de lavage sur le filtre, tant que la précédente n'en est point encore égouttée et l'on continue aussi longtemps que l'eau de lavage qui traverse l'entonnoir enlève des matières solubles : ce qu'on peut facilement constater en prélevant une goutte de cette eau et la faisant évaporer sur une plaque de platine ou une plaque de verre pour vérifier si elle ne laisse aucun résidu à l'évaporation.

Cette manière de laver par fractionnement est très rapide et fort à conseiller. Il est, cependant, quelques cas où l'on ne peut agir de la sorte, par exemple si l'on avait à craindre qu'en

Digitized by Google

laissant égoutter tout le liquide du filtre, le résidu de celui-ci ne vienne à se concréter et à rendre impossible un lavage complet (ex. : hydroxyde d'alumine). Il faut alors, au lieu de lavages successifs et fractionnés, alimenter le filtre d'une manière continue. Pour que l'opérateur ne soit pas astreint à surveiller constamment la filtration, on emploiera avec avantage la disposition, fig. 151, que le dessinateur n'a pas très-bien représentée. L'eau de lavage est renfermée dans un ballon supérieur renversé dont la tubulure est munie de deux tubes recourbés ; l'écoulement de cette eau dans le filtre est réglé par la rentrée de l'air dans le ballon et cette rentrée d'air s'opère dès que le niveau du liquide dans l'entonnoir descend en dessous du coude supérieur. Ces deux tubes peuvent se remplacer par un seul tube spécial, tube de Berzélius, muni de deux embranchements recourbés.

On pourrait aussi utiliser dans le même but un siphon s'alimentant dans un flacon de Mariotte, disposé à un niveau convenable.

e) et *f)* ÉVAPORATION ET DESSICATION.

L'*évaporation* a pour but d'éliminer d'une substance fixe les corps liquides volatils qui s'y trouvent mélangés, sans s'inquiéter de

Digitized by Google

recueillir la partie volatile. Elle est ainsi bien différente de la *distillation*, où l'on doit aussi volatiliser le liquide, mais en condenser ensuite les vapeurs pour l'obtenir séparé des matières fixes qui s'y trouvaient d'abord : dans l'évaporation c'est l'obtention de la matière solide que l'on a en vue,

La *dessication* a aussi pour but d'enlever à une substance les dernières traces d'un liquide volatil dont elle est imprégnée, on a aussi en vue l'obtention de la matière solide comme dans l'évaporation. Dans l'une et l'autre de ces opérations, tous les soins doivent être pris pour ne point altérer la matière que l'on veut obtenir et pour ne point en perdre. La transformation du liquide en vapeur se fait lentement par la surface et sans aucun mouvement dans la masse : c'est bien là le caractère spécial de l'opération. Si la production de vapeurs est rapide et se fait dans toute la masse, le liquide est agité par les bulles de vapeurs qui se dégagent : il y a *ébullition ;* c'est le genre de vaporisation que nous retrouverons dons la distillation et que nous devons éviter dans l'évaporation.

L'évaporation pourra s'effectuer dans des circonstances bien différentes ; ainsi ; nous pouvons avoir :

L'évaporation spontanée à l'air ;

Digitized by Google

l'évaporation sous l'influence d'un courant d'air forcé d'un liquide à la température ordinaire ou d'un liquide chauffé ;

l'évaporation en vase ouvert par l'action d'une source de chaleur : chauffage à feu nu, chauffage au bain de sable, chauffage au bain marie et chauffage à la vapeur;

enfin, l'évaporation en vase fermé sous l'influence du vide obtenu par une pompe ou par la condensation des vapeurs.

Il y a lieu de surveiller de bien près l'opération quand on chauffe à feu nu et d'une manière relativement rapide : les vases seront à peine remplis aux deux tiers et on évitera une ébullition tumultueuse, qui occasionnerait des pertes par projection. Plus généralement, on chauffera, au *bain de sable* ou au *bain-marie*.

Les fig. 157 et 158 représentent des dispositions de bain-marie permettant de chauffer des capsules, etc., de différentes grandeurs; la fig. 158 est un appareil à alimentation continue, qui permet à l'opérateur de s'éloigner sans risquer de voir l'eau du bain-marie évaporée à sec et la température monter au-dessus de cent degrés.

Les vases employés pour l'évaporation présentent en général une grande surface et peu de profondeur. Ce sont : les *bassines*, les

Digitized by Google

capsules, les *verres de Berlin* de forme basse, les *verres de montre,* les *cristallisoirs*, les *terrines,* puis parfois les *cornues* et les *ballons*.

Les bassines et les capsules sont de métal ou de porcelaine; il y a aussi des capsules de verre, mais elles sont bien fragiles au feu à moins d'être fort minces et d'épaisseur bien régulière.

Les capsules de porcelaine et celles de verre se chauffent parfois en les posant sur une toile métallique en dessous de laquelle se trouve le bec Bunsen, dont la chaleur se répartit ainsi plus régulièrement. Le plus souvent cependant elles se chauffent comme les verres de montre, les verres de Berlin, etc., au bain de sable ou au bain-marie.

Les cristallisoirs et les terrines sont uniquement employés, à froid, pour l'évaporation spontanée, en exposant à l'air ou à un courant d'air forcé ces vases remplis de la solution qu'il s'agit d'évaporer. L'évaporation marche d'autant plus vite que l'air est plus sec, plus chaud et qu'il se renouvelle plus rapidement. Pour éviter les poussières, on recouvrira les vases d'une feuille de papier à filtrer.

Le renouvellement de l'air est aussi employé dans d'autres conditions; ainsi, la disposition fig. 160 est souvent utilisée. Un courant d'air obtenu par l'aspirateur C est desséché en pas-

Digitized by Google

sant à travers un corps avide d'humidité, de l'acide sulfurique concentré, par exemple, contenu dans le flacon A. L'air sec passe sur la substance à évaporer ou à dessécher, tenue dans l'appareil B, qui peut être chauffé dans un bain-marie contenant de l'eau ou une solution saline dont le point d'ébullition est supérieur à cent degrés (voir page 118).

Les cornues et les ballons sont surtout utilisés quand, outre le résidu, on veut recueillir le liquide évaporé : c'est-à-dire qu'on fait à la fois une évaporation et une distillation. Parfois l'évaporation est facilitée au moyen du vide, soit dans le but de ne pas appliquer une aussi haute température au liquide qu'il s'agit d'évaporer, ou de ne pas le laisser en contact avec l'air; on emploiera aussi, dans ce cas, les ballons et les cornues que l'on fait communiquer aux appareils de condensation et de vide.

On emploie aussi parfois les ballons ouverts, qu'on maintient inclinés, quand, pendant l'évaporation, il se dégage des bulles de gaz assez abondantes pour faire craindre des pertes.

Le choix de ces appareils se fera en tenant compte des actions chimiques que les liquides peuvent avoir sur la matière dont ils sont formés et du but spécial que l'on a en vue. On n'oubliera point, pour les recherches exactes, que le verre est attaqué d'une manière sensible à la balance, même par l'eau distillée.

Digitized by Google

L'opération sera d'ailleurs conduite avec soin, de manière à éviter toute projection de matière, soit par une évaporation trop rapide, soit par l'agitation qui est souvent nécessaire pour briser les incrustations et les pellicules qui retardent l'évaporation, etc.

Pour l'évaporation *à siccité*, on devra, dès que la masse devient pâteuse, remuer avec précaution et régler l'action de la chaleur en employant le bain-marie ou le bain de sable etc., suivant la température que la substance peut supporter sans se décomposer.

Quand on a une grande quantité de liquide à évaporer, on devra commencer l'évaporation dans de grands vases, puis transvaser la liqueur concentrée dans un petite capsule de platine ou de porcelaine, etc. dans laquelle l'opération sera achevée. C'est ainsi, notamment, que l'on doit opérer s'il s'agit de peser le résidu.

Examinons maintenant ce qui a rapport à la *dessication*.

Si la substance peut sans inconvénient subir une température plus ou moins élevée, on pourra la chauffer directement à l'air ou bien employer des appareils dans lesquels la température est réglée.

On se servira par exemple des bains-marie, fig. 157 à 159; ce dernier est adapté spéciale-

Digitized by Google

ment à la dessication des précipités dans les filtres. La dessication de ces filtres se fait aussi très bien en les disposant sur des supports dans un courant d'air chaud, ou dans les étuves spéciales, fig. 150, qui servent encore pour la filtration à chaud.

On se servira aussi des *étuves* de Gay-Lussac ou des étuves à air.

L'étuve de Gay-Lussac, fig. 161, est une espèce d'armoire à double paroi sur cinq faces. Dans l'intervalle entre ces parois se trouve de l'eau ou de l'huile, que l'on chauffe en mettant l'étuve au-dessus d'un bec Bunsen. La sixième face est munie d'une porte. La matière à dessécher, contenue dans un verre de montre, une capsule plate, etc., se place sur le fond ou sur un rayon dans cet espace clos, de sorte que la température maximum qu'elle puisse recevoir est 100°, si l'on a mis de l'eau, et 150 à 200° si l'on a mis de l'huile ou bien certaines solutions salines. La vapeur produite se mélange à l'air qui entre par les ouvertures ménagées dans le bas de la porte, pour se dégager par une ouverture pratiquée dans la paroi du dessus et faisant communiquer l'intérieur de cette armoire avec l'atmosphère. On place souvent un thermomètre, B, sur cette ouverture en ayant soin de ne la fermer qu'incomplètement. Une autre tubulure permet la

Digitized by Google

sortie de la vapeur du liquide de l'étuve et l'introduction de ce liquide à l'aide d'un entonnoir A.

On fera mieux cependant, si cette étuve doit être d'un usage journalier, d'appliquer une alimentation continue à ces appareils, en les faisant communiquer avec une vase extérieur disposé comme le flacon de Mariotte; de la sorte, le niveau du liquide restera constant quelque rapide que soit la volatilisation. Dans ce cas, le tube indicateur de niveau qu'on adapte parfois aux étuves devient inutile.

Les étuves sèches ou à air, fig. 163, sont d'une construction plus simple. Ce sont de petites armoires en tôle, munies d'une porte; la matière est placée sur un rayon à claire voie ou sur un trépied, de manière à ne pas toucher le fond; une tubulure supérieure permet la sortie des vapeurs et aussi l'introduction d'un thermomètre ou du régulateur à gaz de Bunsen, fig. 164.

Ces étuves à air sont souvent employées quand la matière doit être chauffée au dessus de 100°; mais, quand on doit maintenir la température entre des limites déterminées, il est nécessaire de régler le courant de gaz qui alimente le bec chauffeur : on y parvient en employant le thermo-régulateur de Bunsen, fig. 164, ou un régulateur de pression, celui de Moitessier, fig. 165, par exemple (v. page 86).

Digitized by Google

Dans d'autres cas, on peut aussi se servir du disque-dessicateur, fig. 162, qui se compose d'un simple disque de fonte porté sur un trépied et chauffé par le bas à l'aide d'un bec Bunsen. Des cavités creusées dans ce disque reçoivent de petites capsules de laiton ou de platine qui ont la forme de certains couvercles de creusets de platine et s'appliquent bien contre la paroi des cavités de la fonte. Toutes ces cavités servent pour la dessication, sauf une, qui reçoit la boule d'un thermomètre entourée de limaille de cuivre; on connait ainsi la température du disque.

On pourra aussi dessécher en employant divers autres appareils, soit à la température ordinaire sous la cloche d'une machine pneumatique ou dans un *exsiccateur*. Il y a des exsiccateurs de diverses formes, fig. 166 et 167, dans lesquels on pose la matière à dessécher sur un support au dessus d'une substance hygroscopique. Tous sont basés sur ce principe : de l'air confiné en contact avec une matière fortement hygroscopique (acide sulfurique concentré, chlorure de calcium fondu, etc.), se dessèche rapidement, et un corps humide placé dans cet air sec tend à le saturer d'humidité.

Ces appareils ont le plus souvent des fermetures rodées à l'émeri; parfois une rainure

Digitized by Google

pratiquée dans une pierre est remplie de mercure; cette fermeture hydraulique reçoit les bords d'une cloche sous laquelle se trouve un réservoir contenant la matière hygroscopique et un support pour le vase tenant la substance à dessécher.

Si la dessication doit se faire à l'abri de l'oxygène, on pourra dessécher dans un courant d'anhydride carbonique, d'azote, etc. desséché préalablement. Nous verrons plus loin, en parlant des opérations pneumatiques, les appareils que réclame la dessication des gaz.

g) DISTILLATION.

La *distillation* a pour but la séparation d'un liquide volatil d'une ou de plusieurs autres substances qui sont fixes ou dont la température d'ébullition est plus élevée.

On dit qu'il y a *distillation simple* quand, d'un mélange de matières avec un liquide volatil, on veut obtenir ce dernier tel quel sans chercher à séparer les divers composants qu'il peut renfermer.

Si, au contraire, on a affaire à des mélanges de liquides et que l'on veuille séparer ces liquides, miscibles ou non, et ayant des points d'ébullition différents, on peut avoir recours à la *distillation par entraînement* et à la *dis-*

Digitized by Google

tillation fractionnée que l'une et l'autre ont pour objet l'obtention de ces liquides et leur séparation.

La *distillation sèche* n'est qu'une calcination opérée dans un appareil distillatoire permettant de recueillir les produits pyrogénés que la décomposition par voie sèche peut engendrer.

La **distillation simple** est une opération que le chimiste exécute souvent; elle réclame du soin et une surveillance attentive.

Dans toute distillation, le liquide à distiller doit être d'abord transformé en vapeur dans ce qu'on appelle le *générateur;* la vapeur ainsi produite peut être condensée *partiellement,* en passant par des appareils *analyseurs*, déphlegmateurs ou rectificateurs; ou condensée *complètement,* en passant dans le *condenseur* où elle est transformée en un liquide que l'on recueille dans un *récipient.*

On comprend que les appareils distillatoires varieront de forme et de dimension d'après le plus ou le moins de volatilité des liquides, d'après le degré de température qu'ils peuvent subir sans inconvénient et d'après les quantités à distiller. Le chauffage se fera d'ailleurs à feu nu, au bain de sable, au bain d'huile, ou au bain-marie, suivant les cas. Nous avons vu, p. 118, que l'on peut élever la température du

Digitized by Google

bain-marie en prenant des solutions salines au lieu d'eau.

D'autre part, le refroidissement à l'air seul peut suffire dans certains cas pour cette condensation; mais, le plus souvent, pour qu'elle soit complète, il sera nécessaire de refroidir le condenseur, soit en l'entourant d'un linge mouillé, soit en l'arrosant d'eau, soit en le maintenant dans l'eau froide ou la glace, ou dans un mélange frigorifique (1).

Les appareils distillatoires les plus communément en usage sont : l'*alambic,* les *cornues,* les *matras,* les *ballons simples* ou *tubulés,* les

(1) Voici la composition des mélanges le plus ordinairement employés :

	Nombre de parties	Nombre de degrés dont la température s'abaisse.
Eau et sels.		
Nitrate d'ammoniaque, en poudre	1	26
Eau	1	
Nitrate d'ammoniaque, en poudre	1	29
Carbonate de sodium cristallisé, en poudre	1	
Eau	1	
Glace et sels.		
Glace pilée	1	17
Sel marin, en poudre	1	
Glace pilée	2	20
Sel marin pulvérisé	1	
Glace pilée	3	48
Chlorure de calcium hydraté pulvérisé	4	
Acides et sels.		
Sulfate de sodium cristallisé en poudre	8	27
Acide chlorhydrique ordinaire	5	

Digitized by Google

tubes-cornues puis les *appareils réfrigérants, condenseurs de Liebig, allonges, récipients, tubes en U,* etc.

L'alambic est un appareil de dimension relativement grande, que l'on emploie dans les laboratoires pour obtenir l'eau distillée. Il sert aussi, dans les laboratoires comme dans l'industrie, pour la distillation des huiles essentielles, des alcools, etc.

Cet appareil est composé de trois parties : la *chaudière* ou *cucurbite,* B, fig. 168, qui est le générateur de vapeur : c'est un vase de cuivre rouge où l'on met la matière à distiller et qui est monté sur son fourneau en maçonnerie. Le *chapiteau* C, formant couvercle de la cucurbite, est prolongé en un tuyau, *col* ou *bec,* qui conduit la vapeur au *serpentin*, tuyau d'étain, contourné en hélice et immergé dans l'eau du *réfrigérant.* Cette eau arrive par l'entonnoir G, pénètre dans le réfrigérant par le fond, s'échauffe au contact du serpentin et, devenue ainsi plus légère, tend à monter vers la surface et s'échappe enfin par le tuyau de trop-plein H.

Cet appareil a subi bien des modifications de forme. La fig. 169 montre la disposition de la cucurbite pour la *distillation au bain-marie*, quand on a à craindre que le chauffage à feu nu produise avec les matières à distiller des

Digitized by Google

composés empyreumatiques qui altéreraient le goût ou l'odeur du produit distillé.

L'alimentation de la cucurbite est faite parfois, surtout quand on opère la distillation de l'eau, par du liquide sortant du trop plein du réfrigérant, ce qui produit une économie de combustible, il suffira pour cela de relier le trop plein H à un tuyau muni d'un robinet et communiquant avec la cucurbite.

C'est surtout le serpentin qui, dans cet appareil, laisse à désirer quand on a à distiller successivement de produits de nature différente. Le nettoyage de cette partie est très-difficile, pour ne pas dire impossible; aussi, lui a-t-on donné la forme en zigzag, fig. 170, dont les angles sont munis de bouchons vissés, B, qui permettent un lavage énergique et complet; cette disposition a l'inconvénient de diminuer la surface condensante. Le nettoyage le plus commode se fait en laissant passer pendant quelque temps de la vapeur dans le serpentin non refroidi.

La disposition, fig. 171, est très-recommandable pour l'appareil de condensation. Quatre cylindres de cuivre rouge sont emboîtés concentriquement l'un dans l'autre et laissent entr'eux trois intervalles de cinq millimètres d'épaisseur. L'intervalle entre les cylindres 2 et 3 reçoit la vapeur par le tuyau 2, qui

Digitized by Google

l'amène dans un bourrelet ou tore B pour la distribuer sur tout le pourtour du cylindre, où elle descend entre les parois. Celles-ci étant froides, la condensation se fait rapidement; le liquide condensé s'écoule par le robinet C, qui est vissé sur le cylindre 3 à travers le cylindre extérieur. L'intervalle entre le cylindre 1 extérieur et le cylindre 2 reçoit par le bas de l'eau froide, qui pénètre par l'entonnoir D, tandis que l'intervalle entre le cylindre 3 et le cylindre intérieur 4 reçoit de même de l'eau arrivant dans l'entonnoir E. Toute cette eau de réfrigération est réglée par les robinets d'arrivée, de manière à maintenir bien froide la moitié inférieure du réfrigérant; après avoir agi, cette eau s'écoule chaude par le trop-plein F.

Cet appareil de condensation a l'avantage de pouvoir se démonter complètement et il est ainsi facile de le nettoyer à fond, quand cela est nécessaire; les parois de l'intervalle 2 à 3 sont d'ailleurs étamées avec soin. Un appareil de ce genre, bien alimenté d'eau froide, peut condenser des quantités considérables de vapeurs.

Outre ces grands alambics, il y en a d'autres de dimensions beaucoup plus petites; ainsi le petit alambic utilisé pour les essais de vin, fig. 172. Parfois la cucurbite, le dôme et le col

Digitized by Google

sont réunis pour former un seul petit appareil de verre, fig. 175, l'un des plus anciens de nos laboratoires.

Les joints entre les différentes parties de ces alambics ne sont pas en général très-étanches et il est nécessaire d'appliquer un *lut*.

— On emploie des luts de diverses espèces : *lut à la farine de lin, lut à la chaux et à l'albumine, luts à l'argile, lut au plâtre,* etc.

Le lut à la farine de lin est celui que l'on emploie le plus, non seulement pour les alambics, mais pour la plupart des joints, tant dans les appareils distillatoires que dans ceux qui servent à la préparation des gaz, etc. Pour obtenir ce lut, on fait une pâte assez consistante pour ne plus s'attacher aux doigts, en malaxant à froid de la farine de graine de lin avec un peu d'eau. Le lut est enfoncé dans les fissures qu'il s'agit de boucher; on en met ensuite une couche peu épaisse, que l'on dispose régulièrement et proprement; puis, ayant mouillé le doigt dans l'eau, on polit et lustre la surface de manière à boucher tous les interstices qui pourraient exister dans la pâte même.

Le lut à la chaux, quoique plus difficile à faire, est aussi fort souvent employé. On prend du blanc d'œuf qu'on étend de la moitié de son volume d'eau; on bat ce mélange, puis on y ajoute de la chaux éteinte et tamisée, de ma-

Digitized by Google

nière à faire une bouillie claire et homogène, qu'on étend sur des bandes de papier ou de linge et qu'on applique aux points qu'il s'agit de luter. Ce lut ne se conserve pas; il doit être employé aussitôt après avoir été préparé.

Le lut à l'argile est formé d'une pâte d'argile plastique mélangé à un peu d'eau. Il n'est employé que pour les appareils qui doivent être chauffés fortement.

On peut cependant pour les opérations de la voie humide employer aussi un lut à base d'argile plastique. Une bouillie claire faite préalablement de farine de froment et d'eau, à chaud, étant additionnée d'argile plastique et malaxée, donnera une pâte consistante qu'on peut utiliser comme lut.

Le lut gras est fait d'argile sèche et broyée qu'on malaxe avec de l'huile de lin cuite pour obtenir une pâte bien ductile et liante, qui forme un lut très-résistant à l'eau et à la vapeur. On doit ne l'appliquer que sur des surfaces bien sèches.

Le plâtre, délayé dans l'eau de manière à former une bouillie assez épaisse, peut aussi servir de lut pour les appareils qui ne doivent pas être chauffés fortement.

— La *cornue* est d'un usage général pour la distillation. On distingue trois parties dans cet appareil : la *panse* ou le *ventre*, le *dôme*

Digitized by Google

ou partie supérieure recourbée et le *col*. La cornue peut-être *simple,* fig. 198; elle est dite *tubulée,* fig. 199, quand le dôme est muni d'une tubulure qui peut recevoir un thermomètre, un tube de sûreté, etc. Cette tubulure permet aussi d'introduire le liquide à distiller sans salir les parois du col, sans démonter l'appareil et même sans interrompre l'opération.

Les cornues sont de *verre*, de *terre cuite,* de *grès*, de *fer,* de *fonte,* de *platine,* de *plomb,* etc.

La cornue de verre est la plus employée. Le verre de la panse doit être d'épaisseur faible et bien régulière, sans présenter de pierres ou nœuds mal vitrifiés, qui font éclater l'appareil dès la première application de la chaleur.

Quand la cornue n'est pas tubulée, l'introduction du liquide à distiller devra se faire au moyen d'un entonnoir à longue douille recourbée ou non, fig. 171, I. La dernière goutte de liquide reste attachée à l'extrémité de la douille et pour retirer proprement l'entonnoir, on l'inclinera de manière à faire rentrer cette goutte dans le tube et on le retirera ensuite, fig. 191, II.

Si la température nécessaire à l'opération doit approcher de celle du ramollissement du verre, on pourra encore utiliser la cornue de

Digitized by Google

verre si l'on prend la précaution de la recouvrir préalablement d'un enduit réfractaire, qu'on applique comme suit : de l'argile plastique, délayée dans de l'eau en bouillie claire, est additionnée d'un peu de bourre ou poil de vache, et l'on en étend une couche régulière sur la panse et le dôme de la cornue. Cette première couche étant sèche, on en applique une seconde, puis une troisième, de manière à en avoir une épaisseur de 5 à 6 millimètres. La dessication de ces couches doit se faire avec lenteur, sinon l'enduit se crevasse et se détache.

Les cornues de terre, de grès et de porcelaine sont employées quand la température exigée est considérable, ce qui est ordinairement le cas pour les distillations sèches. Les cornues de terre sont un peu perméables aux gaz; celles de grès ne le sont pas; les cornues de porcelaine ont le grand inconvénient de coûter cher et demandent d'être échauffées et refroidies avec soin et bien graduellement.

Les cornues de fer, fig. 181, servent surtout à la distillation du mercure; celles de fonte sont souvent formées de deux pièces, fig. 182; le joint est luté à l'argile ou au plâtre.

Les cornues de plomb doivent être chauffées avec beaucoup de précaution; elles sont souvent formées de deux pièces lutées à l'argile et

Digitized by Google

servent exclusivement pour l'acide fluorhydrique, que l'on reçoit dans l'eau d'un condenseur-récipient, fig. 180, également de plomb, qu'on refroidit en l'immergeant dans une terrine d'eau froide.

Les *tubes-cornues* sont de simples tubes d'un diamètre plus ou moins gros, scellés à une extrémité et recourbés. Ils sont d'un usage fort commode quand on n'a à opérer que sur de petites quantités; le chimiste les confectionne habituellement lui-même au moment de les employer. La condensation peut se faire en y adaptant un petit tube à réaction.

On peut, à l'aide d'un tube de verre, recourbé plusieurs fois sur lui-même en zigzag, obtenir un bon appareil complet de distillation. La matière est introduite dans le premier coude; le tube est bouché au moyen d'un bouchon ; on chauffe et la condensation s'opère dans les branches suivantes du zigzag; On peut même redistiller le produit en le faisant passer du troisième coude dans le cinquième sous l'influence de la chaleur.

Ce petit appareil peut aussi servir pour opérer la distillation à l'abri de l'oxygène de l'air, dans un courant d'hydrogène, d'azote, etc. On met alors le tube en communication avec un réservoir qui produit ce courant. Le phosphore, par exemple, distille très bien dans ces conditions.

Digitized by Google

Les *ballons* et les *matras* servent aussi fort souvent dans la distillation. Le goulot est muni d'un bouchon avec tube de dégagement pour les vapeurs qui se rendent au condenseur de Liebig ou à un autre appareil, par exemple avec le haut d'un serpentin de verre, fig. 179, plongé dans de l'eau froide.

Souvent on désire constater la température du liquide bouillant ou de la vapeur qui s'en dégage: le bouchon dont est muni le goulot devra alors être percé d'une seconde ouverture pour livrer passage à un thermomètre. Le placement de celui-ci demande quelques précautions pour éviter les inconvénients qui résultent du durcissement du liége, durcissement qui est tel, parfois, que l'on ne peut plus ni enfoncer ni relever le thermomètre sans risquer de le casser. Aussi recommandons-nous de placer d'abord dans le bouchon un bout de tube de verre dépassant le bouchon de cinq centimètres environ et assez large pour permettre l'introduction du thermomètre, que l'on y fixe par un bout de tuyau de caoutchouc, fig. 185.

La *condensation des vapeurs* produites dans les divers générateurs que nous venons de passer en revue, se fera avec des appareils plus ou moins parfaits, selon la volatilité du liquide à condenser. Avec les cornues, la condensation se fait parfois déjà sur le dôme et

Digitized by Google

elle peut s'achever dans le col; mais le plus souvent on y adapte un récipient à long col, muni ou non d'une tubulure, fig. 173 et 174. Si les vapeurs se dégagent encore de la tubulure, on y mettra un tube plus ou moins long, ou bien l'on refroidira par un des moyens indiqués plus haut. On pourra encore augmenter la surface refroidissante de cet appareil en intercalant une allonge de verre, fig. 176 et fig. 177, entre le col de la cornue et le récipient.

D'autres fois on pourra employer comme condenseurs des tubes en U, simples ou tubulés, plongés ou non dans des mélanges réfrigérants.

Enfin, l'appareil le plus commode et le plus convenable quand on distille des substances fort volatiles, est le *condenseur de Liebig*, fig. 184 : il est formé d'un tube par lequel passe la vapeur et qui, maintenu incliné, traverse l'intérieur d'un tube réfrigérant plus large, muni au bas d'un ajutage par où arrive l'eau froide. Cette eau, échauffée au contact du tube de vapeur, monte et s'écoule par le tube de trop plein.

La distillation est, en général, une opération facile à conduire. On s'attachera à produire une vaporisation régulière et pas trop rapide : le moindre inconvénient d'une ébullition trop vive est de projeter du liquide jusque dans le

Digitized by Google

récepteur de vapeur, de sorte que le produit distillé est impur. C'est aussi pour éviter cet inconvénient que l'on ne remplira qu'à moitié l'appareil distillatoire ; il faut même le remplir beaucoup moins si l'on a à craindre du boursouflement.

D'autre part, le condenseur sera toujours alimenté d'une quantité suffisante d'eau froide. Si le liquide est fort volatil, le récipient lui-même devra être maintenu dans de la glace ou dans un mélange réfrigérant.

Dans certains cas, on facilitera la vaporisation en abaissant le point d'ébullition sous l'influence du vide. Pour cela, il suffira de fixer l'extrémité du condenseur à un récipient mis lui-même en communication avec l'appareil à faire le vide; ce vide, une fois obtenu, est assez bien maintenu par la seule condensation des vapeurs à mesure de leur production, si l'appareil ne communique pas avec l'atmosphère.

La distillation de certains liquides demande des soins particuliers; tel est le cas pour l'acide sulfurique, par exemple, dont l'ébullition est souvent saccadée et dont les soubresauts amènent souvent la rupture de l'appareil. Pour ce liquide et pour quelques autres, on pourra obtenir une ébullition régulière si l'on prend soin de mettre dans la cornue, alors que le liquide est encore froid, du fil ou de la feuille

Digitized by Google

de platine, ou des fragments de verre ou de porcelaine ; ou bien encore en ne chauffant la cornue que par le pourtour, fig. 186, au moyen d'une grille à charbon ou à l'aide d'une lampe à gaz disposée dans ce but, fig. 187.

Un autre cas tout particulier est la distillation *à reflux* ; au lieu d'obtenir à part le liquide provenant de la condensation des vapeurs, l'appareil condenseur est incliné de telle façon que ce liquide reflue dans le générateur. A parler juste, ce n'est point là une distillation, mais plutôt une réaction que l'on veut continuer malgré la volatilité du réactif, qui, par suite de la température, déserte le champ de l'action en se volatilisant.

La **distillation par entraînement** est surtout employée pour la séparation de liquides mélangés, non miscibles l'un à l'autre. Dans cette opération, on utilise la propriété que possède un courant de vapeur d'eau d'entraîner avec lui des proportions notables de substances dont le point d'ébullition peut même dépasser 200°, comme de la toluidine (198°), de la naphtaline (218°), du phosphore (290°), etc. La quantité de ces vapeurs entraînées est d'autant plus forte que la température de la vapeur d'eau sera plus élevée. Il y aura donc lieu d'employer dans ce but, aussi bien dans le laboratoire que dans l'industrie, de la vapeur

Digitized by Google

surchauffée plûtot que de la vapeur sous haute pression.

Quand des liquides mélangés sont insolubles les uns dans les autres, le mélange bout à une température inférieure au point d'ébullition du corps le plus volatil et la vapeur mixte est toujours à une température un peu supérieure à celle du point d'ébullition du mélange.

Les appareils employés pour ce genre de distillation diffèrent surtout de ceux que nous venons de voir en ce que la cornue ou le ballon contenant le mélange à distiller est en communication avec un ballon qui produit de la vapeur, laquelle, après avoir été surchauffée dans un serpentin placé dans un four ou au-dessus d'un bec Bunsen, vient barboter dans le mélange à distiller. Ce ballon générateur de vapeur doit être muni d'un second tube de dégagement pouvant être fermé par une pince agissant sur un tube de caoutchouc. Ce second tube de dégagement reste ouvert aussi longtemps que l'on ne fait pas passer la vapeur dans le liquide à distiller; il permet aussi d'interrompre brusquement le passage de la vapeur dans l'appareil distillatoire. Quant à la vapeur mixte, elle est condensée dans un des appareils refrigérants que nous venons de voir. Quand le produit distillé est solide à la température ordinaire, il importe de régler

Digitized by Google

avec soin la température de manière que le produit condensé ne vienne pas, en se solidifiant, obstruer la sortie du condenseur. Les liquides distillés seront reçus dans le récipient florentin, fig. 188 et fig. 189, ou dans le tube intérieur de l'espèce d'éprouvette tubulée, fig. 190. Ces deux appareils permettent aux liquides de se séparer par ordre de densités ; quand l'appareil est plein du mélange, c'est le liquide le plus dense qui en sort seul, à mesure que du nouveau liquide mixte arrive du condenseur.

La **distillation fractionnée** s'applique surtout à des mélanges de liquides dissous l'un dans l'autre ou miscibles l'un dans l'autre. Dans ce cas, les lois de la distillation sont beaucoup plus complexes ; les tensions des vapeurs produites dépendent des proportions des corps en présence et les proportions de vapeurs de l'un et de l'autre composants du mélange varient à chaque instant. Dans le cours d'une telle distillation, le point d'ébullition s'élève graduellement, la tension de la vapeur mixte change continuellement, de même que la composition du liquide distillé. Cependant, il y a des mélanges limites, qui passent intégralement à la distillation à une température fixe, de sorte que la distillation, même fractionnée, ne permet pas toujours la séparation des liquides mé-

Digitized by Google

langés. En général, le liquide le plus volatil domine dans les premières portions distillées et le liquide le moins volatil dans les dernières.

Dans la distillation fractionnée, on peut ne condenser que partiellement les vapeurs ; on les *analyse*, comme on dit, pour recueillir à part les produits classés d'après les températures d'ébullition. En redistillant chacun de ces produits de la même façon, on parvient à obtenir des portions de liquide dont le point d'ébullition reste constant et qui sont purs de tout mélange.

Pour faire cette analyse des vapeurs, au lieu de recueillir directement dans l'appareil de condensation la vapeur mixte qui se dégage du mélange, on surmonte l'appareil générateur d'une espèce de réfrigérant ascendant maintenu à température fixe et condensant à son contact toutes les vapeurs liquéfiables en dessous de cette température; le liquide qui résulte de cette condensation, retombe dans le générateur, tandis qu'il n'arrive au condenseur final que la partie de vapeur qui aura franchi ce premier appareil de condensation et dont un thermomètre placé à l'entrée du condenseur indiquera la température

Cette analyse peut encore s'obtenir par le lavage méthodique des vapeurs produites dans les liquides provenant d'une condensation

Digitized by Google

partielle comme cela se fait dans les colonnes de rectification employées dans l'industrie.

Les appareils les plus en usage dans la distillation fractionnée sont les *ballons tubulés,* fig. 183, les *ballons simples,* surmontés du *tube à boule de Würtz,* fig. 184, le *serpentin déphlegmateur,* fig. 179, qui se fixe au-dessus du ballon et qui est immergé dans un réservoir rempli d'eau à une température de 1 à 2° en dessous du point d'ébullition du liquide le plus volatil. On a aussi d'autres analyseurs plus compliqués, l'*appareil à boules* de Lebel et Henninger, celui de Glinsky, etc. Sans vouloir entrer dans de plus grands détails, disons cependant que les indications du thermomètre ont une importance prépondérante, que cet instrument doit être bien gradué et que la boule de celui-ci doit se placer vis-à-vis de l'orifice du tube qni conduit au condenseur. Le thermomètre sera toujours placé dans le bouchon ainsi qu'il a été dit ci-dessus.

Digitized by Google

OPÉRATIONS PNEUMATIQUES.

PRÉPARATION, PURIFICATION, CONSERVATION ET MANIPULATION DES GAZ.

Les appareils servant aux opérations pneumatiques sont sujets à des causes d'accidents qu'il importe d'éviter. En effet, le gaz produit à l'intérieur peut ne pas trouver un orifice suffisant pour sortir ; la pression du gaz augmente alors, parfois assez pour provoquer la rupture ou l'explosion de l'appareil. D'autre part, il peut arriver que cette pression vienne à baisser en dessous de la pression atmosphérique : le vide ainsi produit peut lui-même causer la rupture de l'appareil ou, ce qui se passe le plus souvent, fait entrer dans l'appareil le liquide dans lequel plonge le tube de dégagement. Ce dernier phénomène, connu sous le nom d'*absorption*, peut occasionner des accidents plus ou moins graves, par suite du contact d'un liquide froid avec un appareil chauffé, ou des réactions parfois fort vives qui peuvent se produire quand le liquide absorbé

Digitized by Google

vient au contact des matières contenues dans l'appareil.

C'est pour éviter ces inconvénients que l'on doit adapter aux appareils servant aux opérations pneumatiques des *tubes de sûreté*, qui servent d'abord de *manomètres* indiquant les variations de pression et aussi de *soupapes de sûreté*, s'ouvrant du dedans au dehors ou du dehors au dedans suivant que la pression intérieure devient plus forte, ou plus faible, que la pression atmosphérique.

Ces tubes sont souvent terminés par un entonnoir et peuvent alors servir pour l'introduction des liquides, sans qu'on ait besoin de rien démonter ni d'interrompre l'opération.

Les tubes de sûreté les plus usités sont le *tube droit simple*, le *tube droit à entonnoir*, fig. 200, le *tube de Durand*, fig. 201, le *tube en S*, fig. 202, le *tube de Welter*, fig. 203, et parfois des *tubes à soupapes sèches, rôdées*.

Le tube droit, le tube à entonnoir et celui de Durand doivent toujours plonger dans le liquide de l'appareil. Le tube en S, portant en lui-même sa fermeture hydraulique, ne doit par conséquent pas plonger dans le liquide. Le tube en S peut d'ailleurs être à une ou à plusieurs boules sphériques ou cylindriques.

Le tube de Welter est un tube en S fixé sur le tube de dégagement. Il s'emploie quand

Digitized by Google

l'appareil producteur ne peut recevoir de tube de sûreté, soit parce qu'il ne porte pas de tubulure pour le recevoir, soit parce que il y aurait accidents à craindre si du liquide du tube en S venait à être projeté sur les matières réagissantes.

Les tubes de sûreté à soupapes sèches portent deux soupapes de verre rôdées, l'une s'ouvrant vers le dehors, l'autre vers le dedans. Ces tubes sont seulement employés quand une fermeture hydraulique présente des inconvénients.

La pression du gaz est d'ailleurs indiquée par la hauteur de la colonne liquide du tube de sûreté droit ou en S. Si cette pression doit être considérable, ces tubes devront donc être d'assez grande dimension, à moins d'obtenir la fermeture hydraulique des tubes en S par un liquide de forte densité, le mercure, par exemple.

Préparation des gaz.

La production d'un gaz est, en général, le résultat d'une décomposition chimique, qui qui peut se faire à la température ordinaire ou nécessiter le concours de la chaleur.

Nous aurons donc à distinguer les appareils utilisés pour les préparations *à froid* de ceux qui servent pour les préparations *à chaud*. Les premiers seront plus robustes, pour résister

Digitized by Google

aux chocs, tandis que les seconds, pour pouvoir être chauffés, devront, s'ils sont de verre, être à parois minces et d'épaisseur bien régulière.

Pour le montage de ces divers appareils, le percement des bouchons et le façonnage des tubes, nous renvoyons à ce que nous avons dit, p. 7 et p. 29, en parlant du travail du verre et du montage des appareils. Nous appelons spécialement l'attention sur la nécessité absolue d'avoir de bons bouchons, de les percer avec soin, de les ajuster de même et de ne *jamais mettre un appareil en marche avant de s'être assuré qu'il est bien étanche.*

On ne doit avoir recours au lut qu'à la dernière extrémité, quand des fuites se produisent au cours de l'opération. Un appareil bien monté n'a pas besoin d'être luté.

Parmi les appareils que l'on emploie à la température ordinaire, citons les *flacons ordinaires,* fig. 192, 193, les *flacons Durand,* fig. 194, les *flacons de Woolf à deux tubulures,* fig. 195, et parmi ceux qui peuvent être chauffés, les *cornues simples,* fig. 198, ou *tubulées,* fig. 199, les *ballons ordinaires,* fig. 196, les *ballons tubulés,* fig. 183, les *matras,* les *vases d'Erlenmeyer,* les *ballons Durand* et les *tubes-cornues.*

Les *flacons ordinaires,* les *bouteilles* et *fioles,*

Digitized by Google

les *ballons* et les *matras simples*, les *vases d'Erlenmeyer* peuvent servir dans bien des cas. Si le goulot est suffisamment large, le bouchon pourra recevoir deux tubes, un tube de sûreté et le tube de dégagement, de sorte que la production du gaz se fera sans encombre. Mais, le plus souvent, le goulot est trop étroit pour qu'on puisse y monter ces deux tubes et l'on n'y adapte qu'un simple tube de dégagement. Avec cette disposition, on n'est renseigné sur la pression intérieure que par le dégagement même du gaz et l'on est forcé de surveiller de très-près et de ne pas quitter l'appareil.

Le *flacon de Durand* a un col aminci, qui permet de fixer aisément, à l'aide d'un bout de tuyau de caoutchouc, le tube de Durand, fig. 201. Cet appareil est fort commode, d'un montage rapide et aisé et ne présente que l'inconvénient de la fragilité et du prix un peu élevé de ce tube spécial.

Le *flacon de Woolf à deux tubulures* reçoit à sa tubulure centrale un tube de sûreté droit, à entonnoir servant à l'introduction du liquide. Ce tube plonge de quelques millimètres dans le liquide de l'appareil. La seconde tubulure est munie d'un tube coudé pour le dégagement du gaz. Ce tube ne pénètre dans le flacon que d'un centimètre environ en dessous du bouchon

Digitized by Google

Cet appareil est très-solide et d'un bon usage, mais il demande un peu de soin pour le montage et le percement des bouchons.

Passons en revue les appareils utilisés pour les préparations de gaz qui exigent le concours de la chaleur.

La *cornue simple* ne peut recevoir de tube de sûreté, sauf celui de Welter qui sert à la fois de tube de dégagement. Pour atténuer les inconvénients d'une absorption d'eau, on fera bien d'incliner légèrement le col de la cornue de manière que l'eau rentrant dans l'appareil doive remplir tout le col avant d'arriver dans la panse de cornue.

La *cornue tubulée* est d'un usage plus sûr. La tubulure est munie d'un bouchon traversé par un tube droit à entonnoir, plongeant légèrement dans le liquide de la cornue, ou par un tube en S, qui ne doit pénétrer dans la cornue que de quelques centimètres en-dessous du bouchon.

S'il y avait à craindre que le tube droit ainsi employé vînt à s'obstruer par les matières trop peu fluides qui résultent de la réaction, ou que le liquide froid du tube en S occasionnât des accidents en pénétrant dans la cornue trop chaude, on pourrait les éviter par une disposition fort simple, qui consiste à faire plonger le bout du tube droit dans un

Digitized by Google

petit tube fermé à une extrémité et assez élevé pour dépasser de quelques centimètres le niveau de la matière dans l'appareil. C'est le liquide toujours clair de ce petit tube qui forme la fermeture hydraulique du tube de sûreté de sorte qu'il n'y a pas d'obstruction à craindre. Nous recommandons spécialement cette disposition dans la préparation de l'oxygène à l'aide du bichromate et de l'acide sulfurique, etc.

Les *ballons* et les *matras tubulés* recevront un tube de sureté fixé au bouchon qui ferme le goulot et la tubulure servira de tube de dégagement. Ces appareils sont très-commodes et très-rapidement montés.

Il en est de même du *ballon Durand*, dont le goulot rétréci est disposé de manière à recevoir le tube de Durand. Cet appareil est plus fragile que les précédents.

Les *tubes-cornues* présentent beaucoup d'avantages quand on n'a à opérer que sur de minimes quantités de matière. Le diamètre de ces tubes étant souvent fort petit, le tube de dégagement s'y fixera, non par un bouchon, mais à l'aide d'un bout de tuyau de caoutchouc, ou bien, la matière ayant été introduite, on pourra étirer le tube et lui donner la forme convenable pour le dégagement du gaz.

Dans les divers appareils que nous venons

Digitized by Google

de passer en revue, le gaz produit sort par le *tube de dégagement* qui doit conduire jusqu'aux appareils ultérieurs. Le *tube de dégagement* proprement dit sera le plus souvent un simple tube coudé, auquel on fixe, à l'aide d'un caoutchouc, un autre tube qui pénètrera dans l'appareil suivant. Ce mode donne plus d'élasticité à l'appareil et est bien plus commode que celui qui consiste à employer un tube de dégagement replié plusieurs fois sur lui-même : car alors l'appareil est tout d'une pièce et le moindre mouvement amène la rupture d'un tube ou le dérangement d'un joint.

Il arrive que, dans les laboratoires, on ait à se servir fréquemment d'un gaz déterminé, hydrogène sulfuré, etc. Au lieu d'en préparer une provision, il est souvent préférable de le produire au moment même ; il existe pour cela de nombreux gazogènes spéciaux (de Kipp, de Von Babo, de Pisani, de Deville, etc.) qui ne remplissent qu'imparfaitement leur but, mais dont nous devons dire un mot, sans entrer cependant dans le détail de la description. Tous ces appareils sont fondés sur ce même principe : si l'on vient à fermer le tube de sortie du gaz, celui-ci s'amoncelle dans le haut de l'appareil et doit pouvoir refouler sous lui le liquide qui, par sa réaction sur un solide (zinc, sulfure de fer, etc.) maintenu en place,

Digitized by Google

donne lieu à la production du gaz. Le contact entre les matières n'existant plus, le gaz cesse de se produire. Dès qne l'on ouvre le tube de dégagement,la production du gaz recommence. L'opérateur a ainsi constamment sous la main le gaz dont il a besoin. Ces appareils doivent être tenus en parfait état de propreté, sinon leur fonctionnement laisse à désirer.

Lavage, dessication et purification des gaz.

La purification des gaz peut ne consister qu'en un simple *lavage*, destiné à retenir les matières mécaniquement entraînées, ou en une *dessication* pour enlever l'eau qu'il contient ; elle devient plus complexe quand le gaz à obtenir est mélangé à d'autres gaz qu'il s'agit d'éliminer.

Cette élimination ou épuration s'obtient par l'action chimique de réactifs qui, mis en contact avec le mélange, retiennent l'un ou l'autre composant et laissent intact le gaz qu'il s'agit de recueillir. On comprend que ces réactifs doivent varier dans chaque cas, suivant la nature de l'impureté à enlever. D'autre part, qu'il s'agisse d'un lavage, d'une dessication ou d'une épuration, le contact entre le gaz et le réactif, laveur, dessicateur ou épurateur, doit être bien intime et suffisamment prolongé pour que l'action soit complète.

Digitized by Google

Ces divers réactifs sont d'ailleurs solides ou liquides, ce qui influe sur le choix de l'appareil à employer.

Les appareils de lavage, de dessication ou d'épuration, destinés à contenir des réactifs liquides, sont : le *flacon ordinaire* muni d'un bouchon avec deux tubes, fig. 205, le *flacon avec tube spécial de Durand,* fig. 206, le *flacon de Woolf* à *deux* tubulures, fig. 207, ou à *trois* tubulures, fig. 208; ces appareils peuvent présenter une surface d'épuration très grande si l'on prend la précaution, après avoir recourbé l'extrémité du tube d'introduction du gaz qui doit arriver jusqu'au fond, de remplir complètement les flacons de bouts de tube de verre d'une longueur égale aux trois quarts de la hauteu: du flacon comme cela existe dans l'appareil Orsat. Enfin il existe aussi toute une série d'*appareils à boule,* (par exemple, les tubes de Clocz, fig. 209 et 210, de Mohr, fig. 211, de Liebig, fig. 212,) dans lesquels une petite quantité de réactif présente une surface considérable au gaz qui traverse l'appareil.

Les réactifs solides sont surtout employés pour la dessication et l'épuration dans les *tubes droits, simples*, fig. 215, ou à *boules,* dans les *tubes en U,* fig. 216, et les *éprouvettes* dites à *dessécher,* ou de *Dumas,* fig. 217.

Digitized by Google

Ces divers appareils ne présentent guère de difficulté dans leur emploi. On n'oubliera pas que les liquides traversés par le gaz occasionnent une augmentation de pression et que, sous ce rapport, l'emploi des réactifs solides est plus avantageux, et qu'il n'y a alors besoin d'aucun tube de sûreté.

Quand on se sert de l'éprouvette à dessécher, on fait pénétrer le gaz par la tubulure du bas et il sort sec par celle du haut.

Pour le *lavage,* c'est habituellement l'eau qui est utilisée dans les flacons laveurs, à moins qu'elle n'ait une réaction sur le gaz ou ne le dissolve en trop grande quantité. Dans le cas de gaz soluble, on ne met que le moins d'eau possible dans le laveur.

Pour la *dessication,* on pourra souvent employer l'acide sulfurique concentré dans des flacons laveurs, ou de la pierre ponce imbibée de ce corps qui doit être considéré, dans ce cas, comme un réactif solide.

Pour l'*épuration*, la nature des impuretés déterminera le choix du ou des réactifs à employer. La préparation de l'hydrogène pur, pour la synthèse de l'eau, nous montre un exemple intéressant de l'emploi de réactifs, placés dans plusieurs appareils consécutifs.

Il est souvent utile, parfois nécessaire, d'adapter des tubes de sûreté aux appareils

Digitized by Google

laveurs et épurateurs. Le flacon de Woolf à trois tubulures est parfaitement disposé pour cela : on munit d'un tube droit la tubulure centrale ; ainsi monté, il constitue un des meilleurs appareils de lavage ; il ne présente que l'inconvénient d'un montage assez long. Pour diminuer ces inconvénients, nous avons disposé un flacon à deux tubulures dont la tubulure centrale est d'un diamètre plus grand qu'à l'ordinaire et dans laquelle nous fixons un gros tube de verre au moyen d'un tuyau de caoutchouc faisant office de bouchon. Ce gros tube plonge jusque dans le liquide et sert de tube de sûreté ; il reçoit dans son intérieur un petit tube de dégagement qui reste libre et dont le bout, légèrement recourbé, assure le dégagement du gaz dans l'intérieur du flacon ; la deuxième tubulure sert comme d'habitude pour la sortie du gaz lavé.

On a voulu perfectionner le tube de Durand en le munissant d'un tube de sûreté, mais l'appareil est alors tout-à-fait fragile et coûte en outre fort cher, raisons suffisantes pour expliquer le peu d'emploi que l'on en fait dans les laboratoires.

On n'emploie guère les petits tubes à boules que dans les analyses. On peut même disposer, fig. 209 à 216, de petits appareils qui permettent de déterminer la quantité de gaz

Digitized by Google

absorbée par certains réactifs, à l'aide de pesées avant et après l'opération. On peut aussi déterminer la quantité de gaz dégagé pendant une opération par la différence de poids, avant et après, de l'appareil producteur, disposé pour ne laisser s'échapper que du gaz sec et pur. Il faut pour ce genre de détermination, des appareils en verre soufflé, de formes variées, fig. 213 et 214, dont le poids soit très-faible.

Conservation et manipulation des gaz.

Les gaz que l'on a préparés et purifiés doivent le plus souvent, pour servir aux expériences auxquelles on les destine, être recueillis et conservés.

Pour remplir un vase d'un gaz, on devrait d'abord avoir ce vase vide de tout corps, même de l'air qui remplit tous les appareils que, dans le langage vulgaire, nous disons vides.

— On parvient à enlever l'air d'un vase à l'aide d'une pompe pneumatique ou d'une pompe Sprengel. C'est un moyen peu pratique et qui est rarement employé.

Si le vase est à parois flexibles, on peut en expulser l'air par le rapprochement des parois C'est ainsi que l'on vide une vessie, une outre, etc. de l'air qu'elles contiennent.

Digitized by Google

— On peut aussi remplir un vase d'un gaz par le *déplacement de l'air* qu'il contient, c'est-à-dire en faisant arriver dans ce vase le gaz qui chassera l'air devant lui, si l'on a réservé une sortie pour cet air. Seulement, comme par suite de la diffusion et des remous, le gaz et l'air se mélangent rapidement, il faudra un temps relativement long avant qu'on soit sûr que le gaz contenu dans le vase est bien pur. Suivant que le gaz sera plus lourd ou plus léger que l'air, l'introduction se fera par le bas ou par le haut du flacon et l'orifice de sortie se trouvera en sens inverse.

Ce moyen laisse assez à désirer; cependant, quand, par suite de la solubilité du gaz ou pour d'autres motifs, les autres moyens ne sont pas applicables, on est bien forcé d'y recourir malgré ses imperfections.

— Le mode le plus généralement employé consiste à chasser d'abord l'air dont le vase est rempli, par un liquide dans lequel le gaz soit insoluble et sur lequel il n'ait nulle action, puis à faire arriver ce gaz qui monte au haut de l'appareil et en chasse le liquide sous lui.

On emploie dans ces différents cas les appareils suivants :

1° les *ballons à robinets*, dans lesquels on peut faire le vide, et les appareils à parois flexibles, *vessies, ballons de caoutchouc vul-*

Digitized by Google

canisé, outres de peau ou de toile caoutchoutée. Ces appareils sont aussi munis d'un robinet et servent comme nous l'avons dit plus haut.

2° Ceux qui peuvent être remplis de gaz par *déplacement d'air* : ce sont des flacons de tous genres, qu'on laisse parfois tout ouverts, le tube adducteur plongeant jusqu'au fond, si le gaz est plus lourd que l'air; dans le cas contraire, le tube amènera le gaz au haut du flacon qui sera disposé le goulot en bas. Souvent on fera mieux de fermer le goulot par un bouchon muni de deux tubes, l'un pour l'introduction, pénétrant jusqu'au bas ou jusqu'au haut du flacon, suivant que le gaz sera plus lourd ou plus léger que l'air; le tube abducteur partira du haut ou du bas du flacon. On pourra avec avantage disposer plusieurs flacons à la suite l'un de l'autre; le tube de sortie du dernier communiquera avec un appareil disposé pour absorber le gaz, si celui ci est incommode ou dangereux à respirer. Il suffira ensuite de boucher le flacon pour conserver le gaz. On peut aussi, comme le conseille Bunsen quand il s'agit de recueillir des gaz à soumettre à l'analyse, mettre à la suite de l'appareil producteur des tubes à renflement, sorte de pipettes qu'on peut fermer au moyen de tubes de caoutchouc ou sceller au chalumeau.

3° Les *cuves pneumatiques* pour conserver

Digitized by Google

le gaz avec les *tubes,* les *eudiomètres,* les *éprouvettes,* les *flacons*, les *cloches à gaz* et les *obturateurs;*

les *tubes de Kerr* et de *Cowper*, si l'on n'agit que sur peu de gaz;

enfin les réservoirs assez improprement désignés sous le nom de *gazomètres;*

L'eau est le liquide le plus communément employé dans ces cuves pneumatiques qui alors sont appelées *cuves à eau* ou *cuves hydro-pneumatiques.* On peut remplacer l'eau par d'autres liquides et spécialement par des solutions salines. Ainsi, pour recevoir du gaz chlore, qui attaque le mercure et qui est assez soluble dans l'eau, on prend une solution saturée de sel marin qui en dissout beaucoup moins.

Le mercure est employé quand il s'agit, soit de gaz secs, soit d'expériences de précision. La cherté et la haute densité de ce liquide ont obligé de construire des cuves spéciales, *cuves à mercure,* ou *cuves hydrargyropneumatiques,* fig. 219 et 220, disposées de manière à contenir le moins de mercure que possible.

Les éprouvettes et les tubes gradués dont on se sert avec ces cuves sont aussi de dimensions très-réduites.

On peut avec avantage, quand on n'a à opérer que sur de petits volumes de gaz, rem-

Digitized by Google

placer les cuves par les *tubes de Kerr* ou *de Cowper*. Ce sont des tubes recourbés en forme de V à branches fort inégales, dont la plus grande est scellée à l'extrémité. Remplis d'eau ou de mercure, ils ne laissent pas écouler ce liquide quand on les place verticalement, par suite de la pression atmosphérique. Un tube de dégagement arrivant jusqu'au bas de la courbure permet au gaz de pénétrer dans la grande branche, et le liquide est refoulé par la petite. Cet instrument sera fixé par un support au dessus d'une terrine pour recevoir le liquide qui s'en écoule. Il remplace avantageusement la cuve à mercure.

La *cuve à eau* la plus simple est une auge ou cuve de section rectangulaire, fig. 218, munie d'une petite banquette perforée sur laquelle on pose les éprouvettes ou les cloches remplies d'eau au dessus de l'orifice du tube par lequel arrive le gaz qu'il s'agit de recueillir. On a de ces cuves en *tôle vernie,* en *bois doublé de plomb* ; on en a de *fixes* et de *portatives*.

On peut aussi se servir de terrines ordinaires et l'on pose alors la cloche sur un support de fonte grillagé ou sur une espèce de soucoupe entaillée et percée pour permettre l'introduction du tube qui amène le gaz.

Les *cuves à mercure*, fig. 218 et fig. 220,

Digitized by Google

sont souvent de *marbre,* de *grès,* de *porcelaine.* ou de *fonte.* Bien des dispositions ont été préconisées et elles sont en général peu commodes. Les manipulations avec cet appareil occasionnent souvent des pertes de mercure, aussi fera-t-on bien de le placer au centre d'une auge de bois bien joint d'où le mercure répandu pourra être repris.

Ces cuves doivent d'ailleurs être maintenues en parfait état de propreté et le mercure doit lui-même être bien pur et exempt de poussières. On parvient aisément à purifier ce métal sans distillation, en le mettant dans un flacon solide, le recouvrant d'un peu d'eau acidulée d'acide nitrique, puis agitant pendant quelque temps, pour assurer le contact de toutes les parties du mercure avec l'acide, qui dissout les métaux étrangers, plomb, zinc, etc., avant d'attaquer le mercure. On le lave ensuite à grande eau, puis on le dessèche au moyen d'un linge et de papier Joseph.

Pour le débarasser des poussières, on pourra le passer au travers d'une peau de chamois, ou mieux, le faire passer par un entonnoir à longue douille effilée, dont la pointe va jusqu'au fond du vase qui doit le recevoir. Toutes les poussières restent alors dans la peau ou dans l'entonnoir.

Les gaz se recueillent d'abord dans les

Digitized by Google

éprouvettes, fig. 221, qui, comme le nom l'indique, servent surtout pour essayer le corps qui se dégage et en vérifier sans danger la pureté et les propriétés ; parfois, dans les *tubes gradués* et les *eudiomètres*, s'il s'agit de les mesurer ou de faire des expériences spéciales.

Les *cloches* servent comme récipients, il y en a de toutes grandeurs. On les distingue d'ailleurs en *cloches simples* ou *à bouton,* fig. 222 ; en *cloches tubulées*, pouvant recevoir un bouchon de liége, fig. 223, ou un bouchon de verre usé à l'émeri, fig. 224, et servant surtout quand il y a à introduire l'une ou l'autre substance dans le gaz de la cloche ; en *cloches à robinet,* ou *cloches à transvaser,* fig. 225, sur lesquelles on peut visser d'autres appareils munis d'une douille taraudée, par exemple, un ballon, une vessie, etc. que l'on voudrait remplir de gaz.

Les *tubes,* les *éprouvettes* et les *cloches gradués,* servent à mesurer les gaz.

Les *obturateurs* servent à fermer les cloches pour pouvoir les transporter pleines de gaz d'un lieu à un autre. Ce sont, ou de simples soucoupes, fig. 226, ou des assiettes, fig. 227, remplies d'eau, ou des disques de verre dépoli si la cloche a ses bords rodés ; on peut alors assurer la fermeture en enduisant les bords de la cloche d'un peu de suif.

Digitized by Google

Au lieu de cloches, on peut se servir de flacons ordinaires. Quand ils sont remplis, il suffit de les boucher pour pouvoir transporter l'appareil et conserver le gaz.

Quand les quantités de gaz à recueillir et à conserver sont relativement grandes, on a recours à des réservoirs de plus grandes dimensions qu'on désigne sous le nom de *gazomètres*.

Le gazomètre le plus généralement en usage est celui de Pepys, plus connu sous le nom de *Regnault,* fig. 231. Il est composé d'un réservoir à gaz, A, de tôle vernie, muni d'un tube-indicateur de niveau, F. L'introduction du gaz dans ce réservoir se fait par une tubulure inclinée, E, fermée par un bouchon taraudé. Un robinet D, placé latéralement à la partie supérieure de ce réservoir permet de laisser sortir le gaz contenu dans le gazomètre. Une cuve B, fixée à une dizaine de centimètres au dessus du réservoir A, communique avec celui-ci au moyen de deux tuyaux munis de robinet; l'un, T, part du fond de la cuve et descend jusqu'au bas du réservoir, tandis que l'autre, C, partant du fond de la cuve B, aboutit à fleur de la paroi du dessus du réservoir.

Voici la manière de se servir de cet appareil si utile. Les robinets C et T sont ouverts ; le bouchon E est vissé et le tube D est fermé.

Digitized by Google

On verse de l'eau dans la cuve B, de manière à remplir tout l'appareil : l'eau descend par le tube T, l'air sort par C et l'on peut même activer le remplissage en ouvrant aussi le robinet D, tant que l'eau n'est pas arrivée à la hauteur de ce robinet. L'appareil étant tout rempli d'eau, on ferme tous les robinets. Cela fait, on peut alors dévisser le bouchon E sans craindre que l'eau du réservoir A, retenue par la pression atmosphérique, s'en écoule. On fait pénétrer alors dans la tubulure E l'extrémité un peu recourbée du tube qui amène le gaz ; celui-ci pénètre alors bulle par bulle dans le réservoir A, en expulsant le même volume d'eau par E. Quand le gazomètre est rempli, ou quand le dégagement a cessé, on retire le tube, on replace le bouchon E et la cuve B étant remplie d'eau, l'appareil est prêt à servir, soit pour fournir un courant continu de gaz en ouvrant le robinet à eau T, qui donne la pression et le robinet à gaz D, par lequel le gaz sort, soit pour remplir une cloche qui sera placée pleine d'eau dans la cuve B, au-dessus de l'orifice du tuyau central, dont le robinet C sera ouvert, de même que le robinet T, qui donne la pression au gaz. Dans ces manipulations, il faut veiller à ce que la cuve B ne reste jamais sans eau.

Les aspirateurs servent aussi parfois à re-

Digitized by Google

cueillir et à conserver les gaz, plus souvent à les faire passer à travers certains appareils.

Les *aspirateurs simples* se remplissent de gaz par suite de l'écoulement de l'eau dont ils ont été préalablement remplis; cet écoulement est d'ailleurs réglé par un robinet fixé au bas du réservoir ou par un tube de Mariotte.

Pour éviter d'avoir à remplir d'eau un tel aspirateur, chaque fois qu'il s'est vidé, on fait usage d'*aspirateurs doubles*, composés de deux réservoirs superposés, dont l'un s'emplit quand l'autre se vide; quand l'eau s'est écoulée du réservoir qui a fonctionné, il suffit de retourner l'appareil pour le remettre en état. La manœuvre des robinets est simple et ne nécessite aucune description. La fig. 232 représente une disposition souvent employée; il y en a d'autres, dans lesquelles tout le système est suspendu à un bâti à l'aide d'un axe sur lequel on peut le faire basculer sans grand effort.

La plus importante des manipulations qu'il nous reste à voir, est le *transvasement*, quaud le gaz obtenu dans l'éprouvette ou dans la cloche doit être transvasé dans une autre éprouvette, dans une cloche ou dans un flacon, etc.

Le vase qui doit recevoir le gaz est d'abord rempli d'eau (si l'on opère sur la cuve à eau), posé ensuite sur la banquette de cette cuve,

Digitized by Google

puis l'éprouvette ou la cloche contenant le gaz est saisie de la main droite, fig. 228, enfoncée dans l'eau de la cuve et inclinée de manière à laisser le gaz sortir lentement en dessous du récipient que l'on tient de la main gauche par le bouchon. Le transvasement se fait ainsi sans difficulté.

Si le vase dans lequel le gaz doit être reçu est à orifice étroit, si c'est, par exemple, un flacon ou un tube de faible diamètre, on opérera de la même manière, mais après avoir ajusté au préalable un entonnoir dans le goulot, ainsi que le montrent les fig. 229 et 230.

Enfin si l'on veut faire passer le gaz dans une vessie, on l'introduira d'abord dans une cloche à robinet, sur laquelle on vissera la vessie (de l'intérieur de laquelle tout l'air aura été expulsé); puis, ayant ouvert les robinets de la cloche et de la vessie, on enfoncera la cloche dans l'eau de la cuve : le gaz passera dans la vessie et la gonflera. On ferme alors les deux robinets et l'on retire la vessie. Si on craignait qu'un peu d'air ne fut resté dans celle-ci, on ferait bien d'expulser le gaz y contenu et de la remplir de nouveau de la même manière.

Quant à la *dissolution* des gaz dans les liquides, elle se fait dans les appareils employés pour le lavage et l'épuration des gaz.

Digitized by Google

OPÉRATIONS SOUS PRESSION.

Un genre de manipulations qui a pris singulièrement d'extension dans les recherches de chimie organique est celui qui consiste à renfermer les corps réagissants dans des tubes de verre scellés qu'on chauffe à une température plus ou moins élevée. Ce moyen est surtout employé pour obtenir un contact prolongé avec des substances volatiles et par suite des réactions plus vives et plus complètes sous l'influence de la température et de la pression intérieure.

On emploie aussi ces tubes scellés pour le dosage du chlore, du brome, de l'iode, du soufre, etc. dans les composés organiques (méthode de Carius), pour celui de l'oxyde ferreux en présence de l'oxyde ferrique, etc. et également pour la production artificielle de certains minéraux.

Les tubes de verre qu'on utilise pour ce genre d'opérations doivent être assez solides pour résister à la pression qui se développe dans leur intérieur; ils sont donc à parois assez épaisses et de diamètre assez faible : mieux vaut mettre la matière dans deux tubes de

Digitized by Google

faible diamètre que dans un plus large qui résistera beaucoup moins bien à la pression. Souvent ces tubes sont de cristal qui, plus fusible, se laisse plus aisément sceller.

Le tube est d'abord scellé à une extrémité et parfois étiré vers l'autre extrémité (fig. 107). Après l'introduction des corps réagissants, le tube est étranglé brusquement et étiré en une pointe à paroi épaisse et assez longue pour qu'on puisse ouvrir et refermer le tube à plusieurs reprises. On scelle ensuite la partie effilée, préalablement bien desséchée. (Voir ce que nous avons dit en parlant du travail du verre.)

Il faut pour cela que la pression intérieure ne s'élève pas, ce qui amènerait un boursoufflement du verre chauffé et par suite une grande diminution dans la résistance de l'appareil. On doit donc, s'il s'agit de liquide fort volatil, prendre des précautions spéciales pour qu'aucun échauffement du tube ne se produise sous l'influence de la flamme du chalumeau ou même de la chaleur de la main.

Au lieu de tubes on fait aussi parfois usage de solides ampoules de verre plus ou moins grosses dont le col est scellé de la manière ordinaire.

Le mode de chauffage de ces appareils est fort variable suivant le degré de température

Digitized by Google

que l'on doit atteindre. Quand la température de 100° suffit, on se contente de placer les tubes dans un bain-marie que l'on chauffe; s'il faut une température plus élevée, on remplacera l'eau du bain-marie par des solutions salines saturées et, dans ce cas, il faudra prendre les précautions nécessaires (alimentation continue, etc.) pour éviter l'évaporation à siccité.

On pourra aussi avoir recours aux bains d'huile, de suif, de métal fondu, au bain de sable, au bloc de fonte de Wiesnegg. Enfin, on peut chauffer dans les étuves à air.

Le plus souvent, dans ces divers appareils, le tube de verre est introduit dans un tube protecteur, de fer forgé, scellé à une extrémité et bouché à l'autre par un bouchon taraudé de même métal. On évite par ce moyen beaucoup d'accidents provenant de l'explosion des tubes, et l'on obtient un chauffage plus régulier. Il est d'ailleurs utile que la masse (huile, métal, etc.) chauffée soit assez grande pour emmagasiner beaucoup de chaleur, afin que le tube ne soit pas soumis aux variations plus ou moins rapides que peut subir la source de chaleur.

Quand le chauffage doit être longtemps prolongé, il est désagréable d'être incommodé par l'odeur provenant du chauffage des corps gras: on pourra mettre l'étuve dans une niche en

Digitized by Google

relation avec une bonne cheminée ou employer les solutions salines saturées. Si l'on fait usage du bain de métal fondu, du bloc de fonte ou d'une étuve à air, il sera nécessaire d'adapter aux becs de chauffage au gaz les régulateurs spéciaux dont nous avons parlé p. 86.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur la description de ces appareils. Nous recommanderons seulement la plus grande prudence pour retirer le tube de verre du tube de fer, après refroidissement *complet* et pour l'ouvrir. Pour ouvrir le tube scellé, on fera bien, si l'on s'est servi du tube protecteur, de ne sortir de ce tube de fer que l'extrémité effilée du tube de verre, d'y faire le trait de lime avec légèreté et de ne casser la pointe qu'après l'avoir entourée de plusieurs doubles de linge solide et mouillé; car il n'est pas rare de voir l'appareil de verre se briser en mille morceaux projetés avec force.

Si la réaction donne lieu à des gaz et qu'on doive prolonger longtemps la réaction, il arrive que l'on doive ouvrir de temps en temps les tubes. pour les refermer ensuite après la sortie des gaz qui se sont dégagés. Si l'on désire recueillir ces gaz, on pourra, après avoir fait le trait de lime, placer sur l'extrémité effilée du tube scellé un tube de caoutchouc relié à un tube de dégagement placé sous une cloche pleine d'eau ou de mercure, pour re-

Digitized by Google

cueillir le gaz : cela fait, on cassera la pointe par un coup sec, donné à travers le tube de caoutchouc sur l'extrémité effilée.

Dans certains cas, ces tubes scellés peuvent être remplacés par des vases bouchés. Les petites bouteilles à eau de Seltz, les bouteilles à champagne, munies d'un bon bouchon ficelé, peuvent supporter d'assez hautes pressions et rendre de grands services, quand le bouchon peut résister à l'action de la température employée ou des corps contenus dans la bouteille.

FIN

Digitized by Google

CHIMIE OPÉRATOIRE

Digitized by Google

Digitized by Google

Première partie.

CHIMIE INORGANIQUE.

OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES.

Les exercices de chimie pratique inscrits, au vœu de la loi sur l'enseignement supérieur, dans le programme des études actuelles sont certes destinés à produire les résultats les plus avantageux au point de vue des connaissances chimiques.

Mais, pour qu'on en retire toute l'utilité désirable, il est une condition indispensable que l'étudiant ne doit jamais perdre de vue : c'est que tout exercice pratique doit être précédé de l'étude théorique des opérations qu'il s'agit d'entreprendre. Aussi, nous ne pouvons trop engager les jeunes gens qui vont suivre les travaux du laboratoire, à étudier avec soin, avant chaque séance, les principes de chimie

Digitized by Google

générale relatifs aux préparations qu'ils vont avoir à faire. C'est la marche rationnelle à suivre pour fixer les faits dans l'esprit, enfin, c'est le meilleur moyen pour réussir une préparation chimique, c'est la condition nécessaire pour les faire servir à élucider la théorie et pour manipuler sans danger, tant pour l'opérateur que pour ses compagnons de travail.

L'*Introduction* qui précède fournira à l'étudiant un résumé des connaissances les plus indispensables pour l'emploi rationnel des divers appareils que l'on trouve dans un laboratoire. Nous y avons étudié les différentes opérations de la chimie pratique et nous recommandons l'étude spéciale de cette introduction qui facilitera singulièrement la réussite des travaux que nous allons passer en revue dans la suite de ce livre.

Les exercices de cette première partie consisteront spécialement dans la préparation des divers corps de la chimie inorganique. Pour chacune de ces préparations, l'étudiant devra, en outre, s'exercer au maniement de la table des poids atomiques et calculer, d'après la formule qui rend compte de la réaction, les quantités exactes des différents corps qu'il va mettre en présence et aussi la quantité, en poids ou en volume, des corps produits.

Pour l'exécution de ces calculs, nous don-

Digitized by Google

nons ci-dessous les poids atomiques des principaux corps simples :

Aluminium	Al	27.5	Hydrogène	H	1.
Antimoine	Sb	120.	*Iode*	Io	127.
Argent	Ag	108.	*Lithium*	Li	7.
Arsenic	As	75.	*Magnésium*	Mg	24.
Azote	Az	14.	*Manganèse*	Mn	55.
Baryum	Ba	137.	*Mercure*	Hg	200.
Bismuth	Bi	210.	*Molybdène*	Mo	92.
Bore	Bo	11.	*Nickel*	Ni	59.
Brome	Br	80.	*Or*	Au	196.5
Cadmium	Cd	112.	*Oxygène*	O	16.
Calcium	Ca	40.	*Phosphore*	Ph	31.
Carbone	C	12.	*Platine*	Pt	197.
Chlore	Cl	35.5	*Plomb*	Pb	207.
Chrome	Cr	53.5	*Potassium*	K	39.
Cobalt	Co	58.7	*Silicium*	Si	28.
Cuivre	Cu	63.5	*Sodium*	Na	23.
Etain	Sn	118.	*Soufre*	S	32.
Fer	Fe	56.	*Strontium*	Sr	88.
Fluor	Fl	19.	*Zinc*	Zn	65.

Voici un exemple de calcul de ce genre :

La préparation de l'Hydrogène, ainsi que nous allons le voir bientôt, peut se faire en décomposant par le zinc l'acide sulfurique étendu; la réaction qui se passe est réglée par la formule suivante

$$H_2SO_4+Zn=ZnSO_4+H_2$$

Traduisons cette formule en poids :

Le poids moléculaire de H_2SO_4 est donné par la somme des poids atomiques des élé-

Digitized by Google

ments constituants (en tenant compte du nombre d'atomes).

$H_2 = 1 \times 2$ at. $= 2$.
$S = 32 \times 1$ at. $= 32$
$O_4 = 16 \times 4$ at. $= 64$
Le poids moléculaire de $H_2SO_4 = 98$
Le poids atomique du Zn est $= 65$
Celui de Zn SO_4 est :

$Zn = 65 \times 1$ at. $= 65$
$S = 32 \times 1$ at. $= 32$
$O_4 = 16 \times 4$ at. $= 64$
Poids moléculaire de $ZnSO_4 = 161$
Le poids atomique de $H = 1$ d'ou

$H_2 = 1 \times 2$ at. $= 2$
La formule de la réaction étant :

$$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + H_2,$$

nous posons en dessous les
poids correspondants : $98 + 65 = 161 + 2$.

Cela connu, nous pouvons résoudre facilement, par une simple proportion ou par la règle d'unité, divers problèmes, entre autres :

Combien n *parties d'Acide sulfurique peuvent-elles produire de parties* A) *de Sulfate de zinc ou* B) *d'Hydrogène? — Combien de k*^{os} *de Zinc doivent être consommés pour produire* n *k*^{os} *d'Hydrogène ou* n *litres de ce gaz ou* n *k*^{os} *de Sulfate de zinc.* — etc.

Nous allons résoudre un de ces problèmes :

On demande combien de litres d'Hydrogène

Digitized by Google

(sous pression et température normales) *cent grammes de Zinc peuvent produire en réagissant sur l'acide sulfurique étendu.*

Des données ci-dessus, nous concluons que 65 gr. de zinc servent à produire 2 gr. d'Hydrogène.

1 gr. de zinc servira à produire $\frac{2}{65}$ gr. de H

100 gr. de zinc serviront à produire $\frac{2 \times 100}{65}$ gr.

$= \frac{200}{65} = 3.08$ gr. d'Hydrogène.

Or, la densité de l'Hydrogène rapportée à l'air étant 0,069 et le litre d'air pesant 1 gr. 293 à O° et 0,76 de mercure de pression, nous voyons que le poids d'un litre d'Hydrogène est

$$1 \text{ gr. } 293 \times 0{,}069 = 0 \text{ gr. } 089.$$

Les 3 gr. 08 ci-dessus seront donc le poids de

$$\frac{3.08}{0.089} = 34.6 \text{ litres d'Hydrogène}$$

100 gr. de zinc pourront donc produire 3 gr. 08 ou 34 litres 6 d'Hydrogène, à la température de zéro et à la pression de 0 m. 76 de mercure.

Digitized by Google

CHAPITRE PREMIER.

Métalloïdes et leurs composés.

HYDROGÈNE.

1. — On prépare l'Hydrogène en décomposant à froid l'acide sulfurique dilué au moyen du zinc.

Cette réaction se faisant à froid, on pourra prendre pour appareil producteur du gaz un flacon de Woolf à deux tubulures, ou un flacon à une tubulure munie d'un tube de dégagement de Durand; on lavera le gaz dans de l'eau mise en petite quantité dans un laveur, par exemple, dans un flacon de Woolf à trois tubulures, et le gaz sera reçu sous une cloche placée sur une cuve à eau. Souvent quand le gaz doit être recueilli sur l'eau, on pourrait se dispenser d'employer un flacon laveur, mais l'eau de la cuve devient alors plus ou moins acide et pourrait corroder la paroi de cette cuve, si celle-ci est en métal. — Le gaz sera préalablement essayé au moyen de l'éprouvette à gaz et on ne le recueillera sous la cloche qu'après s'être assuré qu'il est suffisamment pur. — Pour éviter tout accident, il ne faut pas essayer d'enflammer directement l'hydrogène à l'extrémité du tube de dégagement,

Digitized by Google

avant de s'être assuré que ce gaz n'est plus mélangé d'air.

Pour la production de l'Hydrogène, on devra d'abord diluer l'acide sulfurique concentré du commerce; cette dilution se fera avec précaution, en versant, sous un mince filet, 10 pour cent en poids ou un volume d'acide dans dix-huit volumes d'eau (et non pas l'eau dans l'acide) puis agitant.

Un acide trop concentré donnerait lieu à une production d'hydrogène sulfuré provenant de la réduction de l'acide sulfurique à l'état d'hydrure.

On prendra aussi la précaution de mettre de l'eau dans le flacon producteur avant d'y laisser tomber les fragments de zinc laminé et pour amortir les chocs; cette eau sera jetée.

On versera l'acide dilué par l'entonnoir du tube de sureté de l'appareil producteur et seulement *quand tout l'appareil est monté et que l'on a vérifié si les joints sont bien étanches.*

L'appareil employé est représenté fig. I, pl. A.

La réaction est $H_2SO_4+Zn=ZnSO_4+H_2$.

Ainsi que la formule l'indique, le résidu qui reste dans le flacon producteur est du *sulfate de zinc* mêlé de zinc ou d'acide sulfurique en excès. Il y a souvent aussi un résidu noir, léger qui est formé de diverses impuretés du zinc commercial (C, Pb, Sb, etc). En fil-

Digitized by Google

trant, évaporant et faisant cristalliser, on peut obtenir des cristaux incolores de ce sulfate $ZnSO_4+7Aq$.

Si le zinc employé à cette préparation contient du S, de l'As, etc., l'hydrogène dégagé contiendra de l'hydrogène sulfuré, arsénié, etc. Le zinc laminé qu'on emploie habituellement ne contient pas assez de soufre ou d'arsenic pour qu'on ait besoin de purifier de ce chef l'hydrogène qu'il produit. Ne pas oublier ce fait quand il s'agit d'utiliser cette réaction dans l'appareil de Marsh.

2. — Même préparation en remplaçant le zinc par le fer.

Même appareil, mêmes précautions qu'au n° précédent, sauf en ce qui concerne la dilution de l'acide, qu'on ne diluera qu'au sixième (1 acide et 5 eau), et on refroidira le mélange avant de s'en servir. Dans ces conditions, la préparation marche assez vite et l'on devra mettre dans le flacon laveur une solution d'acétate de plomb pour retenir l'hydrogène sulfuré qui pourrait se produire.

3. — Préparation de l'hydrogène par la décomposition de l'acide chlorhydrique par le zinc.

Cette réaction demandant le concours d'une faible chaleur, on prendra une cornue tubulée ou un ballon, muni d'un tube en S ou d'un tube de Durand, l'hydrogène sera lavé dans

Digitized by Google

un flacon contenant de l'eau; de là, le gaz se rend sous une cloche.

L'appareil employé est figuré pl. A, fig. II.

On verse d'abord un peu d'eau dans le ballon producteur, puis du zinc en morceaux; l'appareil étant prêt à fonctionner, on verse l'acide HCl par le tube en S. L'action a déjà lieu à froid, mais marche mieux sous l'action d'une chaleur modérée.

La formule de la réaction est :

$$Zn+2HCl=ZnCl_2+H_2.$$

4. — L'hydrogène se prépare aussi en décomposant l'eau par le fer à haute température.

Quand on fait passer de la vapeur d'eau sur du fer porté au rouge, le métal s'oxyde et l'hydrogène est mis en liberté :

$$4H_2O+Fe_3=Fe_3O_4+4H_2.$$

Pour réaliser cette réaction, on vaporise de l'eau contenue dans une petite cornue munie d'un tube de sureté à entonnoir plongeant très peu dans l'eau et on fait passer cette vapeur à travers un tube de fer rempli de rognure de fer ou de petits clous; ce tube est placé dans un fourneau à tubes et chauffé préalablement au rouge. On reçoit le gaz sur l'eau.

La fig. III, pl. A, représente l'appareil à employer.

Les premières éprouvettes de gaz recueilli contiennent toujours un mélange d'air; il faut

Digitized by Google

donc essayer le gaz avant de le recueillir pour les expériences.

Données numériques. La densité de l'hydrogène est 0,069 par rapport à l'air.

Un litre d'hydrogène, à 0° et sous 0 m. 76 de pression, pèse 0 gr. 089.

Le poids atomique de H est pris pour unité, H = 1,

Problème. Un ballon cubant 1200 mètres cubes doit être rempli d'hydrogène ; indiquer les quantités de zinc et d'acide sulfurique à 66°B nécessaires pour cette opération.

EXPÉRIENCES A FAIRE. *Légèreté spécifique :* emploi des cloches, bulles de savon, petits ballons ; *diffusibilité, combustibilité,* harmonica chimique, *mélanges explosifs.*

CHLORE.

5. — On prépare le chlore en décomposant le chlorure de sodium mélangé intimement de peroxyde de manganèse par l'acide sulfurique.

Après avoir *pesé* des quantités de chlorure de sodium et de peroxyde de manganèse(*) proportionnelles à leur poids moléculaires et avoir réduit en poudre et mélangé *intimement* le tout, le mélange est introduit dans une cornue ou un ballon chauffé au bain-marie. On prendra de l'acide sulfurique concentré dont on versera un volume dans un volume d'eau (et non l'inverse!). Cet acide sera introduit dans l'appareil par le tube de sûreté et il se produira du chlore d'après la formule :

$$MnO_2 + 2NaCl + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O + Cl_2.$$

(*) Il faut, dans cette pesée, tenir compte que le MnO_2 du commerce ne renferme en moyenne que 80 % de MnO_2 pur.

Digitized by Google

Ainsi que la formule l'indique, on obtient, de la sorte, tout le chlore contenu dans les matières réagissantes. L'acide sulfurique sera ajouté à mesure que l'opération avance; un petit excès de ce corps ne nuirait d'ailleurs pas à la bonne réussite de l'opération.

Cette préparation, exigeant le concours d'une chaleur modérée, on chauffera au bain-marie; on agitera aussi, de temps en temps, le ballon où se produit le gaz.

Ce gaz traversera un flacon laveur contenant fort peu d'eau, vu la solubilité très grande du chlore dans ce liquide, puis on le desséchera en le faisant passer à travers un tube en u rempli de chlorure de calcium ou de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique concentré. Le gaz attaquant le mercure et étant soluble dans l'eau, on le recueillera par déplacement d'air dans un flacon bien sec. La couleur verdâtre du gaz indique quand le flacon sera rempli

On fera bien de mettre plusieurs flacons à la suite l'un de l'autre, le gaz sortant du dernier sera absorbé par une solution de soude caustique, afin que le chlore ne se répande pas dans l'atmosphère du laboratoire.

L'appareil employé se trouve représenté par la fig. IV, pl. B.

On pourrait cependant, si on ne tenait pas à avoir le gaz sec, le recueillir sur de l'eau

Digitized by Google

chaude ou bien saturée de sel marin, en ayant soin d'ajouter, au tube de dégagement, un prolongement relié par un joint en caoutchouc et pénétrant jusqu'au haut de la cloche pour diminuer autant que possible le contact entre le gaz et l'eau.

Ce qui reste dans l'appareil producteur, contient du sulfate manganeux et du sulfate de sodium dissous avec un excès d'acide sulfurique.

Obs. On prendra toutes les précautions dans le montage de l'appareil et on vérifiera *avant de l'utiliser* que tous les joints sont bien hermétiques. Si pendant l'opération et malgré ces soins, on s'apercevait qu'il y a des fuites, on les rechercherait en approchant de chaque joint un tube trempé dans l'ammoniaque. En présence du chlore, il y a alors formation d'un nuage blanc de sel ammoniac. Dès que la fuite est reconnue, on la bouche avec du lut à la farine de lin (pâte assez résistante de farine de lin et d'eau) qu'on a soin, après la pose, de bien lustrer avec le doigt mouillé d'eau.

6. — Préparer le chlore par la réaction du peroxyde de manganèse sur l'acide chlorhydrique.

La formule de la réaction est :

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$$

La moitié seule du chlore des matières réagissantes se trouve mise en liberté, l'autre moitié

Digitized by Google

reste à l'état de chlorure dans le résidu. — La réaction exige le concours d'une chaleur modérée, on la fera donc, soit dans un ballon, un matras ou une cornue munie d'un tube de sureté. Le peroxyde sera utilisé en *grains* de la grosseur d'un pois, afin de faciliter la circulation du liquide jusqu'au fond de l'appareil et de régulariser l'échauffement. L'introduction de ces grains dans le ballon pouvant provoquer la rupture de celui-ci, on fera bien de remplir d'abord le ballon avec de l'eau, on introduira ensuite les grains de peroxyde et on videra ensuite l'eau avec précaution. On chauffera au bain de sable ou au bain-marie.

Le chlore sera lavé dans très peu d'eau et on pourra l'utiliser pour en faire une solution dans l'eau distillée. Cette eau sera placée dans un flacon de Woolf à 3 tubulures; le chlore en excès sera absorbé dans un verre à pied contenant de la soude caustique en solution.

L'appareil employé sera monté comme l'indique la fig. V, pl. B, et l'on prendra toutes les précautions recommandées pour la préparation précédente.

Ce qui reste dans la cornue comme résidu de cette préparation est du chlorure manganeux mélangé de peroxyde de manganèse ou d'acide chlorhydrique. Pour obtenir ce *chlorure manganeux,* on peut évaporer à siccité le

Digitized by Google

résidu, puis reprendre à chaud par l'eau distillée et filtrer. La solution claire étant évaporée et mise à cristalliser donnera des cristaux de chlorure manganeux; mais il y a à remarquer que le peroxyde de manganèse naturel étant toujours mêlé de gangues diverses, la solution claire contiendra souvent, outre le chlorure manganeux, d'autres composés provenant de ces impuretés.

— On peut aussi *produire du chlore en utilisant l'action du sulfate de cuivre chauffé sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'air. (Procédé Deacon* employé dans l'industrie).

Pour faire cette expérience, on prendra des petits morceaux de pierre ponce de la grosseur d'un pois environ, on les mettra dans une capsule en porcelaine et on y versera une solution concentrée de sulfate de cuivre. On chauffera ensuite la capsule pour évaporer cette solution à sec, en remuant constamment la pierre ponce qui sera ainsi imprégnée et recouverte de sulfate de cuivre anhydre blanc.

On en remplira ensuite un tube en verre peu fusible de 20 à 25 centimètres de long et d'un centimètre de diamètre.

Ce tube, muni d'un tube à dégagement pour le chlore, sera tenu par un support puis échauffé au moyen d'un bon bec Bunsen qu'on promènera sous toute la longueur du tube. On

Digitized by Google

fera passer à travers ce tube un mélange de 3 vol. air et 2 vol. gaz chlorhydrique desséchés en traversant un flacon laveur rempli d'acide sulfurique concentré. Le chlore obtenu est dilué dans de l'azote, et dans de l'air ou du HCl non décomposé.

Données numériques. La densité du gaz par rapport à l'air est 2,45.

A la température de O° et à la pression 0,76^{m} de mercure, un litre de chlore pèse 3 gr. 165.

Un litre d'eau dissout environ 8 volumes de chlore.

Problème. Quel volume de chlore (supposé à la température de O° et à la pression normale) peut-on obtenir de 100 k° de peroxyde de manganèse MnO_2 pur.

Expériences. Brûler de l'H dans du Cl — et inversement, du Cl dans de l'H — brûler du gaz de l'éclairage dans du Cl (noir de fumée) — action du Cl sur le S, le Ph et les métaux — blanchiment — désinfection.

IODE.

7. — On prépare l'iode en décomposant un iodure alcalin par de l'acide sulfurique concentré.

On prend une cornue simple bien sèche, on y introduit l'iodure alcalin puis, au moyen d'un tube à entonnoir, la quantité correspondante d'acide sulfurique concentré, en ayant bien soin de ne pas salir le col de la cornue.

On introduit ensuite ce col dans le goulot d'un récipient qu'on maintient à basse température par un courant d'eau froide.

On chauffe ensuite la cornue, l'iode mis en liberté va se sublimer dans la partie froide de l'appareil.

Digitized by Google

La formule de la réaction est la suivante :

$$2NaIo + 2H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O + SO_2 + Io_2$$

Si l'on veut ne pas être gêné par le gaz sulfureux, on adaptera au récipient condenseur un tube de dégagement pour conduire l'anhydride sulfurenx à un flacon de Woolf à trois tubulures contenant une solution de soude caustique capable d'absorber ce gaz.

En comparant cette préparation à celle du n° 8, on voit que, dans les mêmes circonstances, l'acide sulfurique agissant sur un chlorure donne, non du chlore, mais de l'acide chlorhydrique.

On prépare cependant aussi l'iode en faisant agir de l'acide sulfurique additionné de 3 parties d'eau en poids sur un mélange intime d'iodure de potassium et de peroxyde de manganèse.

Expériences. Fusion, sublimation, solution dans les divers dissolvants, réaction avec l'amidon.

ACIDE CHLORHYDRIQUE.

8. — On prépare l'acide chlorhydrique par l'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium.

L'action de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium peut être regardée comme se faisant en deux phases successives, d'après les formules suivantes :

1° $H_2SO_4 + NaCl = HNaSO_4 + HCl$

2° $NaCl + HNaSO_4 = Na_2SO_4 = HCl$

Digitized by Google

La première partie de la réaction a déjà lieu à froid, la seconde exige le concours de la chaleur.

Quant on veut avoir le gaz HCl sec, le chlorure de sodium doit avoir été fondu et on utilisera de l'acide non mélangé d'eau.

Ce gaz est lavé dans un peu d'acide chlorhydrique ordinaire ou dans *très peu d'eau*, puis séché dans un tube à chlorure de calcium.

Le gaz chlorhydrique étant fortement soluble dans l'eau ne peut être recueilli que sur le mercure, ou par déplacement, comme nous l'avons fait pour le chlore.

On prendra 20 gr. de sel qu'on mettra dans un ballon ou une cornue tubulée, on y ajoutera par le tube à entonnoir servant de tube de sûreté un mélange fait préalablement, de 30 gr. d'acide à 66° et 10 gr. d'eau.

Seulement, au lieu d'un tube en S, on fera bien d'employer un tube droit à entonnoir qui plongera dans un bout de tube d'essai placé dans le ballon; on évite ainsi toute obstruction de l'extrémité du tube de sûreté, comme nous l'indiquons pour l'appareil à employer dans la préparation de l'oxygène au moyen du bichromate, n° 15.

Nous préparerons une solution de ce gaz dans l'eau : l'appareil employé sera le même que celui de la préparation n° 6, fig. V.

Le résidu dans l'appareil producteur est du

Digitized by Google

sulfate de sodium, que l'on peut obtenir en faisant évaporer à siccité pour enlever l'excès d'acide, on reprend ensuite par l'eau et on fait cristalliser; on obtient, ainsi, du sulfate hydraté Na_2SO_4+10AQ contenant 55,9 % d'eau.

Si la solution, d'où se déposent ces cristaux, a une température supérieure à 33°, le sulfate qui cristallise est alors anhydre.

Le sulfate hydraté chauffé fond d'abord *(fusion aqueuse)*, se déshydrate, puis se fond de nouveau sans se décomposer *(fusion ignée)*.

9. — On obtiendra aussi le gaz acide chlorhydrique en faisant bouillir l'acide chlorhydrique ordinaire ou esprit de sel du commerce.

Le gaz HCl est dissous en très grande quantité dans ce que l'on appelle vulgairement l'*esprit de sel* qui marque 21 à 22° (35 % en poids de HCl, soit près de 250 litres par litre d'esprit de sel). Ce gaz ne peut rester en solution si l'on vient à chauffer.

Ce procédé de préparation est fort commode et est souvent utilisé dans les laboratoires. Il suffira de mettre de l'esprit de sel dans un ballon muni d'un tube de sûreté, laver le gaz dans de l'acide chlorhydrique, ou dans de l'acide sulfurique si on doit le dessécher.

On fera bouillir modérément. Le dégagement se fait très régulièrement et commence avant l'ébullition.

Digitized by Google

Données numériques. La densité de l'acide chlorhydrique, par rapport à l'air, est de 1.247.

Le poids d'un litre de HCl à O° et 0,76 de pression est 1 gr. 612.

Une solution de ce gaz dans l'eau, d'une densité de 1.17, marque 22° à l'aréomètre Baumé, elle renferme 34 1/3 % de gaz chlorhydrique sec; cette solution constitue ce que l'on appelle vulgairement *l'esprit de sel.*

Problème. Quelle quantité d'acide chlorhydrique à 22°B peut-on obtenir par la transformation en sulfate de 100 kilogrammes de sel marin contenant 95 % de chlorure de sodium.

Expériences. Solubilité dans l'eau— extinction des corps enflammés — action sur les métaux — eau régale — action de H_2SO_4 sur l'esprit de sel — etc.

ACIDE FLUORHYDRIQUE.

10. — On prépare l'acide fluorhydrique par la décomposition du fluorure de calcium au moyen de l'acide sulfurique.

La formule de la réaction est :

$$CaFl_2+H_2SO_4=CaSO_4+2HFl$$

Le gaz HFl attaquant le verre, on se servira d'un appareil en plomb.

Le fluorure de calcium se mettra dans une capsule en plomb; l'on y ajoutera l'acide sulfurique et dans le but de montrer l'action de ce gaz sur le verre, on recouvrira cette capsule d'une plaque de verre que l'on échauffera avec précaution et enduira d'une couche mince de cire. On tracera un dessin sur le verre en le mettant bien à nu au moyen d'une pointe de fer. On chauffe alors la capsule à une température modérée, l'acide fluorhydrique se dégage, attaque le verre dans les traits, là où il

Digitized by Google

est mis à nu, et l'on a ainsi la *gravure sur verre*. L'excès de cire est enlevé à chaud, puis par de la térébenthine ou du naphte.

—On peut aussi graver sur verre au moyen de la solution d'acide fluorhydrique ou mieux au moyen d'une bouillie claire de fluorure de calcium en poudre fine et d'acide sulfurique concentré. On placera cette bouillie sur la plaque de verre préparée comme ci-dessus et garnie sur les côtés d'un petit bourrelet de cire de manière à former une petite cuvette retenant la bouillie corrosive.

Ce procédé marche plus lentement que celui ci-dessus et les traits gravés sont transparents.

Ne pas oublier, pour ces préparations, que l'acide fluorhydrique est très dangereux à respirer et que la solution produit des ulcères qui se cicatrisent avec difficulté. Il faudra donc se placer, soit sous la hotte d'une bonne cheminée ou en plein air.

ACIDE IODHYDRIQUE.

11. — On préparera le gaz acide iodhydrique par la réaction de l'iode sur l'essence de copahu.

Ce procédé (Bruylants) est très commode pour l'obtention du gaz sec. L'essence de copahu extraite (par la distillation à la vapeur d'eau) du baume de copahu est un terpène $(C_5H_8)_3$ bouillant vers 255° à 260°. L'iode s'y

Digitized by Google

ajoute dès la température ordinaire, puis s'en détache sous forme d'acide iodhydrique dès qu'on chauffe. On prendra 30 gr. d'essence bien desséchée, on la mettra dans une cornue tubulée de 250 centimètres cubes munie d'un refrigérant disposé à reflux vers la cornue; de ce refrigérant part un tube abducteur amenant le gaz à une petite éprouvette à dessécher, dont la chambre est remplie d'une légère bourre d'asbeste, de cette éprouvette le tube de dégagement conduit le gaz sous la cloche disposée sur une cuve à mercure.

Tout l'appareil doit être bien sec.

On chauffe légèrement, puis on dissout une dizaine de grammes d'iode dans l'essence.

Au bout de quelques instants, la chaleur aidant, le gaz se dégage régulièrement tant qu'on chauffe puis, quand le courant se ralentit, on laisse la cornue se refroidir un peu et on introduit une nouvelle dose d'iode et ainsi de suite, jusqu'à concurrence de 75 gr. environ.

— Si l'on veut avoir une *solution d'acide iodhydrique dans l'eau,* on fera passer un courant de gaz hydrogène sulfuré dans de l'eau tenant en suspension de l'iode en poudre jusqu'à disparition de celui-ci. Le soufre, qui se précipite, opalise la liqueur qu'on devra laisser reposer pendant un certain temps pour pouvoir l'obtenir claire par filtration.

Digitized by Google

OXYGÈNE.

12. — On préparera l'oxygène par la calcination d'un peroxyde, MnO_2 par ex.

La réaction est traduite par la formule :

$$3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$$

La calcination se fait au rouge dans une cornue en grès, chauffée dans un four à réverbère. — Le gaz est lavé dans un flacon de Woolf à 3 tubulures contenant une solution étendue de soude caustique puis est reçu sous une cloche sur l'eau. Cette soude a pour but de retenir l'anhydride carbonique qui s'y trouve souvent par suite des impuretés du peroxyde de manganèse naturel.

L'oxygène n'est recueilli que quand il possède la propriété de rallumer une allumette présentant encore quelques points en ignition.

L'appareil utilisé est représenté pl. B, fig. VI.

Problème : Combien de litres d'oxygène peut on retirer par la calcination de 100 k^{os} de peroxyde de manganèse pur.

13. — La calcination de l'oxyde rouge de mercure donne aussi de l'oxygène.

$$HgO = Hg + O$$

L'oxyde mercurique placé dans une petite cornue munie d'un tube de dégagement et chauffé au rouge permet d'obtenir de l'oxygène. Le col de la cornue se recouvre d'un

Digitized by Google

enduit miroitant qui n'est autre que du mercure.

On n'emploiera aucun tube de sûreté, mais on surveillera constamment pour éviter tout accident d'absorption ou autre.

14. — Production de l'oxygène par la décomposition du chlorate de potassium.

Ce sel, fortement oxydé, cède tout son oxygène quand on le soumet à une température élevée. Cette décomposition peut être assez brusque et présenter des dangers d'explosion; on la régularise en mélangeant intimement au chlorate à décomposer du peroxyde de manganèse, ou de l'oxyde ferrique calcinés préalablement, ou, mieux, de l'oxyde cuivrique; ces corps d'ailleurs, ne prennent point part à la réaction. Il faut éviter avec soin toute présence de matières organiques : le carbone et l'hydrogène de ces matières pouvant donner lieu à des déflagrations.

La décomposition du chlorate seul est une opération que l'on doit surveiller avec soin : le chlorate se fond d'abord, de l'oxygène se dégage et il y a formation de chlorure et de perchlorate; par une augmentation de température, celui-ci se décompose lui-même, et assez brusquement, de sorte que, à la fin, il ne reste que du chlorure, d'après la formule :

$$KClO_3 = KCl + O_3$$

Digitized by Google

On se servira avec avantage d'un ballon, d'une petite cornue ou d'un vase conique d'Erlenmeyer à fond plat ; on ne mettra pas de tube de sûreté, mais la préparation sera surveillée de près et chauffée avec précaution.

En reprenant par l'eau chaude le produit qui reste dans l'appareil, on obtient une solution d'où l'on peut faire cristalliser du *chlorure de potassium* en cristaux cubiques.

Ce procédé de la calcination du chlorate mélangé d'oxyde cuivrique est celui que l'on suit généralement dans les laboratoires pour l'obtention de l'oxygène. Le peroxyde de manganèse et l'oxyde ferrique peuvent être employés mais après avoir été préalablement calcinés.

15. — On prépare aussi l'oxygène en décomposant le bichromate de potassium par l'acide sulfurique concentré.

Cette réaction exigeant le concours de la chaleur, on prendra pour appareil producteur une cornue tubulée ou un ballon muni d'un tube à entonnoir par lequel on pourra introduire l'acide sulfurique ; l'extrémité de ce tube plongera dans un bout de tube d'essai placé dans le ballon, et ainsi l'on évitera l'obstruction du bout du tube. L'emploi du tube de sûreté en S n'est pas à conseiller. Dès la température ordinaire, l'acide sulfurique a une

Digitized by Google

action sur le bichromate et déplace l'anhydride chromique en donnant du sulfate de potassium; cet anhydride, sous l'influence de la chaleur et de l'acide sulfurique, donne de l'oxygène et du sulfate chromique.

La formule de la réaction est la suivante :

$$K_2Cr_2O_7+4H_2SO_4=K_2SO_4+Cr_2(SO_4)_3+4H_2O+O_3$$

Les deux sulfates, se combinant, forment l'*alun chromique,* résidu de l'opération. On décantera le liquide acide de l'appareil, puis, chauffant jusqu'à sec le résidu, on obtient l'alun *(vert)*. Si, au contraire, on le laisse digérer avec de l'eau, l'alun vert se transforme, à la longue, en la variété *violette* et on obtient une solution violette qui, par évaporation lente, donnera de beaux cristaux octaédriques d'alun chromique. (Voir plus loin la préparation de cet alun).

18. — Obtention de l'oxygène par l'action de l'acide sulfurique sur un peroxyde, MnO_2, par ex.

$$MnO_2+H_2SO_4=MnSO_4+H_2O+O$$

La réaction se fait à chaud. L'appareil producteur du gaz sera un ballon, un matras ou une cornue muni d'un tube à entonnoir, comme pour la préparation précédente; le gaz passera ensuite dans un flacon laveur contenant de la potasse caustique pour enlever l'anhydride carbonique qui provient de ce que le peroxyde

Digitized by Google

naturel contient souvent des quantités notables de carbonates divers. Le gaz sera ensuite recueilli sur l'eau.

Le résidu, après avoir été filtré, est évaporé à sec pour chasser l'acide sulfurique en excès; on reprend par de l'eau chaude, ou filtre et l'on a ainsi une solution de sulfate manganeux qu'on peut faire cristalliser.

Données numériques. La densité de l'oxygène = 1,106 par rapport à l'air. Le poids d'un litre d'oxygène = 1 gr. 430 (à 0° et 0 m. 76 de pression).

L'air contient en volume 4/5 d'azote et 1/5 d'oxygène. L'eau est composée, en poids, de 8/9 d'oxygène et 1/9 d'hydrogène.

Expériences. — Combustions dans l'oxygène, soufre, phosphore, fer, rallumer des corps enflammés, lancer de l'oxygène dans la flamme de l'hydrogène, du gaz de l'éclairage : lumière Drummond. Combustion inverse de l'oxygène dans l'hydrogène.

EAU

SYNTHÈSE DE L'EAU.

17. — L'eau peut être obtenue par la réduction de l'oxyde cuivrique, CuO, au moyen de l'hydrogène.

L'oxyde noir de cuivre est facilement réduit par l'hydrogène :

$$CuO + 2H = Cu + H_2O$$

Cette réaction, réalisée comme suit, permet de déterminer les quantités pondérales suivant lesquelles l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former l'eau.

Il s'agit de prendre un poids, exactement déterminé, d'oxyde de cuivre, de le réduire

Digitized by Google

par de l'hydrogène *bien pur* et bien sec, de recueillir et de peser l'eau formée. La quantité d'oxygène contenue dans ce poids d'eau est donnée par la perte de poids de l'oxyde après réduction.

La préparation de l'hydrogène se fait comme nous l'avons vu : on emploiera du zinc et de l'acide sulfurique aussi purs que possible. Pour purifier l'hydrogène, on le fera passer à travers divers tubes en U remplis de pierre ponce imbibée de solutions 1° d'azotate de plomb, pour fixer l'hydrogène sulfuré, 2° de sulfate d'argent, pour retenir l'hydrogène arsénié qu'il pourrait contenir. On dessèche alors parfaitement le gaz au moyen de chlorure de calcium, puis de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

L'oxyde de cuivre est placé dans un tube à boule que l'on peut chauffer.

L'eau produite se condense, à l'état liquide, dans un ballon dont on a constaté préalablement le poids, et que l'on refroidit ; les vapeurs d'eau qui ne se seraient pas condensées sont retenues par les tubes en U qui contiennent du chlorure de calcium et qui terminent l'appareil. Cette disposition est représentée par la figure VII, pl. C.

18. — Combinaison directe de l'oxygène et de l'hydrogène.

On peut obtenir l'eau par la combinaison

Digitized by Google

directe de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, spécialement au moyen de l'eudiomètre, sous l'influence de l'étincelle électrique.

— On peut aussi recueillir l'eau que donne la combustion d'un jet d'hydrogène en condensant les gaz de la combustion appelés par un appareil aspirateur.

ANALYSE DE L'EAU.

19. — La préparation n° 4 a été utilisée par Lavoisier pour analyser l'eau, c'est-à-dire en déterminer la composition.

Une méthode plus simple et plus exacte est celle de la décomposition électro-chimique de l'eau par le courant d'une pile.

L'eau pure, assez mauvaise conductrice de l'électricité, exigerait un courant voltaïque énergique; quand on prend la précaution de l'aciduler, la décomposition peut se faire au moyen du courant de quelques couples Bunsen.

On emploie pour cette opération le voltamètre, appareil décrit au cours de physique et représenté fig. VIII, pl. C. L'hydrogène se dégage sur l'électrode, en fil de platine, du pôle négatif et l'oxygène sur l'électrode du pôle positif; ces gaz sont recueillis séparément sous deux éprouvettes et l'on constate que le volume

Digitized by Google

de l'hydrogène recueilli est double de celui de l'oxygène.

EAUX NATURELLES.

L'eau que l'on rencontre à la surface du sol n'est jamais complétement pure. L'eau de pluie bien recueillie ne contient que des traces de matières minérales, mais renferme beaucoup de gaz en solution. Les eaux de sources, de rivières, etc. sont moins pures et contiennent des quantités variables de divers composés que les eaux ont enlevés, soit à l'air atmosphérique, soit au sol, dans leur circulation souterraine ou dans leur cours à la surface de la terre.

La quantité et la nature des matières dissoutes dans l'eau sont donc fort variables, suivant la nature du sol, et cette diversité de composition permet de classer les eaux en *eaux potables,* en *eaux non potables* et en *eaux minérales,* alcalines, sulfurées, chlorurées, ferrugineuses, acidules, etc., etc.

L'eau *potable* doit être fraîche, limpide et sans odeur, d'une saveur très faible, bien aérée et ne contenir qu'une petite quantité de matières salines en solution :

de 0 gr. 13 à 0 gr. 50 par litre au maximum;

soit : 0.04 gr. à 0.17 de carbonate de calcium,

0.004 à 0.015 de chlorures alcalins ou

Digitized by Google

alcalino-terreux, surtout de sodium,

soit : 0.003 à 0.027 de sulfates,

0.020 à 0.050 de silice, silicates, alumine, etc.

L'eau qui contient de plus fortes quantités de matières minérales, ne peut plus être considérée comme potable ; elle est dite *crue, séléniteuse, salée, minérale,* etc.

L'eau potable doit être aussi exempte que possible de matières organiques, spécialement de matières organisées.

En évaporant avec précaution une goutte d'eau sur un verre de montre, on observe, après évaporation complète, un résidu plus ou moins considérable suivant l'eau employée : *l'eau pure ne laisse aucune trace de résidu.*

EAU PURE.

20. — Pour obtenir de l'eau pure, il faut distiller l'eau naturelle avec les précautions nécessaires ; c'est une opération qui se fait souvent dans les laboratoires. On emploie les alambics quand il faut en obtenir des quantités considérables. On peut en préparer, en quantité suffisante pour la vérification des caractères de l'eau pure, en employant comme appareil distillatoire une cornue munie d'un réfrigérant de Liebig.

Digitized by Google

La figure IX, pl. C suffit pour indiquer la manière de monter cet appareil.

Pour que l'eau distillée soit bien pure, il faut apporter quelques précautions à la distillation : la première partie de l'eau distillée (premier dixième) et la dernière partie (dernier dixième) recueillies ne sont point conservées, parce que des impuretés peuvent s'y trouver : ainsi, les gaz dissous se retrouvent dans la première partie recueillie et quand les eaux contiennent du chlorure de magnésium, si celui-ci vient à se trouver, trop exposé à la chaleur, il peut se former de l'oxyde de magnésium et de l'acide chlorhydrique qui passera avec la vapeur d'eau. Une ébullition tumultueuse peut aussi donner lieu à des projections de l'eau à distiller vers le tuyau où se fait la condensation, et l'eau distillée sera ainsi salie. Les eaux chargées de matières organiques, ou de bicarbonates peuvent aussi donner lieu à de l'eau distillée impure. Il y aura donc lieu de vérifier la nature de l'eau distillée d'après les caractères suivants :

CARACTÈRES DE L'EAU PURE.

L'eau pure doit :

a) Ne laisser aucun résidu quand on en évapore quelques gouttes sur un verre de montre ou sur une lame de platine.

Digitized by Google

b) Etre neutre aux papiers réactifs (tournesol, bleu et rouge).

c) Ne pas donner de précipité ni se troubler par l'addition des réactifs suivants :

Eau de chaux. — Un précipité annoncerait la présence d'acide carbonique ou de carbonates.

Oxalate d'ammonium. — Un précipité annoncerait la présence de sels de calcium.

Chlorure de baryum. — Un précipité dénoterait la présence d'acide sulfurique ou de sulfates.

Nitrate d'argent. — Un précipité dénoterait la présence de l'acide chlorhydrique ou de chlorures.

Permanganate de potassium. — Une solution *très-étendue* de ce sel perdrait sa belle couleur violette si l'eau essayée contenait des matières organiques.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque, l'acétate de plomb* ne doivent non plus donner aucun trouble ni précipité dans l'eau distillée.

Le *savon* s'y dissout complétement, en donnant une solution limpide.

AIR DISSOUS DANS L'EAU.

21. — Extraction de l'air contenu dans l'eau.

Les eaux naturelles qui séjournent au contact de l'air, en dissolvent les composants O,

Digitized by Google

Az et CO_2. Ces gaz ne sont pas également solubles dans l'eau : l'air dissous dans l'eau n'a donc pas la même composition que l'air atmosphérique.

On sait que la solubilité des gaz diminue quand la température croît. Tout l'air dissous se dégage si l'on fait suffisamment chauffer l'eau.

Pour réussir à retirer l'air dissous dans l'eau, on prend un ballon qu'on munit d'un bouchon armé d'un tube affleurant le bouchon par le bas; le tube est recourbé en forme de tube de dégagement et on le fait aboutir sous une cloche pleine d'eau, maintenue sur une cuve à eau. On remplit complètement cet appareil d'eau, sans en excepter le tube de dégagement, puis on chauffe : l'air se dégage et va se rendre au haut de l'appareil et sous la cloche.

Voici la composition de l'air extrait de l'eau, mise en regard de celle de l'air atmosphérique :

	Air extrait de l'eau.	Air atmosphérique.
a) *Composition en poids :*		
Azote	64,5	76,9
Oxygène	33,7	23,1
Anhydride carbonique. .	1,8	0,05
b) *Composition en volumes :*		
Azote	67,3 vol.	79 volumes
Oxygène	31,7	21
Anhydride carbonique. .	1	0,03

Digitized by Google

Cette différence de composition est la meilleure preuve que l'air est un simple *mélange* d'azote et d'oxygène et non une combinaison de ces gaz.

ACIDE SULFHYDRIQUE.

22. — On prépare l'acide sulfhydrique par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur le sulfure ferreux.

La réaction se fait à froid, d'après la formule:

$$FeS+H_2SO_4=FeSO_4+H_2S$$

Le sulfure de fer sera en petits morceaux et l'acide sulfurique, étendu de 8 à 10 fois son poids d'eau (1 vol. acide et 18 vol. eau). Si l'acide est trop concentré, la réaction s'arrête par suite de l'insolubilité du sulfate ferreux dans la liqueur trop chargée d'acide; il se forme ainsi une sorte d'enduit de sulfate qui isole le sulfure de l'acide réagissant.

L'hydrogène sulfuré étant fort délétère (il suffit qu'une atmosphère en contienne 1/1500 pour qu'un oiseau y périsse; avec 1/200, un cheval ne peut y vivre), il est nécessaire d'apporter tous ses soins au montage de l'appareil et il importe de *ne pas commencer* l'opération *avant* de s'être assuré que les joints sont bien étanches.

Si on veut faire une *solution* d'*acide sulfhydrique dans l'eau,* l'appareil laveur devra

Digitized by Google

être suivi de flacons de Woolf à trois tubulures, pleins d'eau distillée; le gaz excédant sera absorbé par de la soude caustique en solution, comme on l'a fait pour le chlore.

L'appareil employé est tout à fait semblable à celui de la préparation de l'hydrogène, fig. I.

Le gaz H_2S est assez soluble dans l'eau; c'est une raison pour mettre peu d'eau dans le flacon laveur. — On recueille cependant ce gaz sur l'eau, parce qu'il attaquerait le mercure, mais on fera bien d'utiliser de l'eau chaude ou de l'eau salée.

Le résidu qui se trouve dans l'appareil producteur est du sulfate ferreux. Pour en retirer ce sulfate, il suffit de filtrer la solution et de faire évaporer; on obtient ainsi des cristaux vert de mer de sulfate ferreux

$$FeSO_4+7AQ.$$

—On fait souvent usage, dans les laboratoires, de gaz acide sulfhydrique pour précipiter les métaux à l'état de sulfures, et, pour ne pas être gêné par le gaz, on utilise diverses dispositions d'appareils producteurs où le dégagement du gaz peut, à volonté, être interrompu soit en tournant un robinet (appareil Kipp), soit en abaissant un flacon (appareil Ste Claire Deville).

Obs. Comme le sulfure de fer employé contient souvent du fer métallique, l'hydrogène sulfuré qui se dégage contient souvent de l'hy-

Digitized by Google

drogène. Si l'on veut avoir de l'acide sulfhydrique bien pur, il est préférable de recourir au mode de préparation indiqué au n° suivant, au moyen du sulfure d'antimoine.

N. B. Pour faciliter la recherche des fuites d'un appareil où se dégage du H_2S, on peut faire usage d'un papier Joseph blanc, imprégné d'acétate de plomb : ce papier noircit sous l'influence du gaz sulfhydrique.

23. — On prépare aussi l'acide sulfhydrique par la réaction à chaud de l'acide chlorhydrique sur la stibine (Sb_2S_3).

La formule de la réaction est :

$$Sb_2S_3+6HCl=2SbCl_3+3H_2S$$

La réaction se faisant à chaud exige que l'appareil producteur soit une cornue, un ballon, etc. — On devra donc utiliser le même appareil que celui employé pour le chlore, fig. V.

On doit employer de l'acide chlorhydrique concentré. On remarque souvent, après que le gaz H_2S s'est dégagé pendant un certain temps, que le flacon laveur contient un précipité couleur orange; ce précipité n'est autre que du sulfure d'antimoine : le chlorure d'antimoine a été entraîné et l'acide sulfhydrique agissant sur lui, en grande masse, dans le flacon laveur, le tranforme en sulfure d'antimoine.

Le résidu de l'appareil ayant été filtré et

Digitized by Google

reçu dans une capsule, si l'on évapore l'excès d'acide chlorhydrique qui peut s'y trouver, il restera du *trichlorure d'antimoine* $SbCl_3$ très-concentré, d'apparence butyreuse.

Données numériques. La densité du gaz est 1.19 par rapport à l'air; le poids d'un litre H_2S (O°; 0,76^m p.) est 1 gr. 64—A 10°, un volume d'eau absorbe 3,6 volumes de gaz H_2S.

Expériences. Solubilité, combustibilité, extinction des corps en combustion; mélange détonnant avec l'oxygène; réduction du permanganate, des sels ferriques; réaction avec le chlore, avec l'anhydride sulfureux, avec l'acide nitrique et avec les diverses solutions métalliques.

ACIDE HYPOCHLOREUX.

24. — On prépare l'acide hypocloreux en solution dans l'eau en faisant réagir le chlore sur l'oxyde mercurique en présence de l'eau.

On remplit de chlore, par déplacement, avec les précautions indiqués au n° 5, un grand flacon; puis, ayant délayé de l'oxyde rouge de mercure dans un peu d'eau, on introduit cette bouillie dans le flacon, on bouche et l'on agite avec soin.

La formule de la réaction est la suivante :

$$2HgO+2Cl_2+H_2O=2HClO+Hg_2OCl_2$$

On doit mettre un excès d'oxyde rouge, afin de permettre la formation de l'oxychlorure de mercure insoluble. La couleur verdâtre du gaz du flacon disparaît et la bouillie passe du rouge au brun foncé; on laisse reposer, puis

Digitized by Google

on filtre le liquide; la solution claire contient l'acide hypochloreux jaune verdâtre.

Expériences. Décoloration de l'encre ordinaire, blanchiment.

CHLORURES DÉCOLORANTS.

La réaction du chlore sur les alcalis et les terres alcalines libres ou carbonatés, à basse température et en présence d'un excès de base, donne lieu aux *chlorures décolorants*, appelés aussi *chlorures d'oxydes*. Ces produits mixtes peuvent être envisagés, d'après leur composition, comme des mélanges d'*hypochlorite* et de *chlorure*.

L'*eau de Javel* est la solution du chlorure décolorant à base d'oxyde de potassium. — L'*eau de Labarraque* est celle à base d'oxyde de sodium. — Le *chlorure de chaux* est le plus important, au point de vue de ses usages comme décolorant et comme désinfectant. Les deux premiers ne sont connus qu'en solution.

La réaction qui se passe est traduite par :

$$2KHO+Cl_2=H_2O+KClO+KCl$$

$$K_2CO_3+Cl_2=CO_2+KClO+KCl$$

$$2CaH_2O_2+Cl_4=2H_2O+Ca(ClO)_2+CaCl_2$$

25. — On préparera le chlorure de chaux en solution (chlorure de chaux liquide) en faisant réagir du chlore sur un lait de chaux.

On dirigera un courant de chlore, obtenu

Digitized by Google

ainsi qu'on l'a vu précédemment, à travers un flacon de Woolf contenant du lait de chaux qu'on agitera de temps en temps; l'excédant de chlore sera absorbé par une solution de soude caustique. Il n'est peut-être pas inutile de remarquer que, si cette dernière solution est un peu étendue, le chlore s'y combine à l'alcali en donnant lieu à de l'*eau de Labarraque.*

Pour avoir le *lait de chaux,* il faut préalablement *éteindre* la *chaux vive.* Cette extinction se fait en projetant des gouttes d'eau sur les fragments de chaux vive : il faut attendre que l'eau projetée soit bien absorbée, avant d'en ajouter de nouvelle. On a ainsi de la *chaux éteinte,* CaH_2O_2, en poudre. On y ajoute de l'eau jusqu'à avoir une bouillie blanche, étendue, dans laquelle l'hydrate de chaux, légèrement dissous, est tenu en suspension. C'est cette bouillie plus ou moins claire qu'on désigne sous le nom de *lait de chaux.*

Pour avoir le *chlorure de chaux solide,* on doit faire absorber le chlore par la chaux éteinte (hydrate de chaux). Il faut éviter toute élévation de température, sinon l'hypochlorite se convertirait en chlorure et chlorate.

Le chlorure de chaux solide contient à peu près le tiers de son poids de chlore actif.

Digitized by Google

ANHYDRIDE SULFUREUX.

L'anhydride sulfureux qui, dans l'industrie, s'obtient par le grillage des pyrites ou d'autres sulfures, ou par la combustion du soufre à l'air, se prépare dans les laboratoires par la réaction de certains corps réductifs sur l'acide sulfurique, par exemple, de certains métaux, cuivre ou mercure, ou bien du charbon.

26. — On préparera l'anhydride sulfureux par la réaction du cuivre sur l'acide sulfurique concentré et chaud.

La réaction est celle-ci :

$$2H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2$$

Le gaz SO_2 étant très-soluble dans l'eau ne pourrait être recueilli que sur le mercure. Nous en ferons une solution aqueuse en laissant passer le gaz, lavé dans très peu d'eau, dans un ou plusieurs flacons de Woolf à trois tubulures, remplis d'eau. L'excès de gaz sera absorbé par une solution alcaline.

L'appareil employé est dessiné fig. X, pl. C. On ne prendra pas de tube en S, mais bien un tube droit à entonnoir dont l'extrémité plonge dans un bout de tube d'essai. Dans la cornue qui doit être assez spacieuse, se placeront le cuivre en rognures et l'acide sulfurique concentré en excès.

Digitized by Google

L'opération doit être surveillée de près. L'appareil, placé sur une toile métallique, sera chauffé lentement et avec précaution. Quand la température devient trop forte, il est malaisé de maîtriser le dégagement de gaz.

Il reste comme résidu, dans la cornue, du sulfate de cuivre insoluble dans l'acide en excès. En décantant l'acide, puis redissolvant le résidu dans l'eau, on obtient une solution qui, par évaporation, donnera des cristaux de sulfate de cuivre. Pour avoir ces cristaux bien privés d'acide, il faut les chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs acides, reprendre par l'eau et faire cristalliser de nouveau.

L'opération est plus facile quand on fait réagir du mercure, au lieu de cuivre, sur l'acide sulfurique.

Données numériques. L'anhydride sulfureux a une densité 2,23 par rapport à l'air. — Un litre de ce gaz (0° et 0^m76 de pr.) pèse 2 gr. 9. — A 15°, un volume d'eau dissout 50 volumes de gaz SO_2.

Expériences. Ce gaz de densité considérable peut être transvasé comme un liquide. Extinction des corps enflammés. Grande solubilité dans l'eau. Décoloration des couleurs végétales.

ACIDE SULFURIQUE.

27. — L'acide sulfurique se produit quand on fait réagir de l'anhydride sulfureux sur des vapeurs d'acide nitrique en présence de l'air et de la vapeur d'eau.

On prend un grand ballon, on y met de l'acide nitrique étendu de la moitié de son

Digitized by Google

volume d'eau, on munit ce ballon d'un bouchon armé de trois tubes dont deux pénètrent dans le ballon jusque près du liquide; par l'un, on fait arriver un courant de gaz sulfureux et par l'autre, un courant d'air. Le troisième tube, qui ne pénètre presque pas dans le ballon, sert pour la sortie des gaz qui n'ont pas pris part à la réaction.

On chauffe le ballon de manière à produire des vapeurs d'acide nitrique et d'eau et on fait arriver le gaz sulfureux et l'air : on voit alors des vapeurs rutilantes. On continue l'opération pendant un certain temps. On peut alors constater la présence de l'acide sulfurique dans l'eau du ballon.

Si l'on opérait avec de l'acide nitrique non étendu d'eau, on observerait bientôt la formation de cristaux tapissant les parois du ballon. Ce sont là les cristaux connus sous le nom de *cristaux des chambres de plomb.*

Les réactions qui se sont passées dans le ballon sont formulées comme suit :

$$2HAzO_3+SO_2=H_2SO_4+2AzO_2$$
$$3AzO_2+H_2O=2HAzO_3+AzO$$
$$AzO+O=AzO_2$$

Ces formules montrent bien que la transformation du gaz sulfureux en acide sulfurique a lieu aux dépens de l'oxygène de l'air et que l'acide azotique ne sert qu'à produire AzO

Digitized by Google

qui s'approprie l'oxygène de l'atmosphère pour le fixer sur l'acide sulfureux; aussi une quantité fort limitée d'acide azotique suffit-elle pour la fabrication d'une quantité théoriquement illimitée d'acide sulfurique.

28. — On préparera aussi l'acide sulfurique en faisant réagir l'anhydride sulfureux sur l'oxyde azotique mélangé d'air et de vapeur d'eau.

On prendra un ballon spacieux dont le large goulot sera muni d'un bouchon percé de cinq trous. Quatre tubes traversent ce bouchon et pénètrent jusqu'au centre du ballon; un cinquième n'y pénètrera que fort peu et servira à l'évacuation des gaz en excès.

Par le premier de ces tubes, on fera arriver un courant de gaz anhydride sulfureux préparé comme il est dit au n° 26.

Par le deuxième tube arrivera un courant d'oxyde azotique obtenu ainsi qu'il est indiqué au n° 39.

Le troisième tube permettra à de la vapeur d'eau, produite dans une petite cornue, de pénétrer dans le ballon.

Par le quatrième on insufflera de l'air soit au moyen d'un petit soufflet, soit autrement.

L'appareil ainsi disposé permettra de suivre la formation de l'acide sulfurique qui se condensera sur les parois du ballon. On pourra aussi y former les cristaux soyeux des cham-

Digitized by Google

bres de plomb en diminuant l'arrivée de la vapeur d'eau : ces cristaux disparaîtront d'ailleurs si, diminuant l'arrivée de SO_2, on active celle de la vapeur d'eau.

On pourra aussi observer qu'à chaque insufflation d'air il y a formation de vapeurs rutilantes. Au bout d'un certain temps, on pourra recueillir l'acide réuni au fond du ballon et constater que c'est de l'acide sulfurique.

Données numériques. L'acide du commerce, que l'on connaît sous le nom d'*acide sulfurique anglais,* (parfois sous celui d'*huile de vitriol,* qui rappelle le mode employé anciennement pour l'obtenir) se produit dans des chambres de plomb, d'où on le retire à une densité de 1,530, il marque alors 50° à l'aréomètre Baumé et ne contient à cet état que 62,5 d'acide H_2SO_4 p. 100. Par l'évaporation, on peut le concentrer dans des appareils en plomb jusque 60° Bé; il contient alors 78,4 de H_2SO_4 p. 100 et a une densité de 1,811 ; l'évaporation peut être poussée plus loin en se servant de vases en verre ou en platine, on finit par obtenir l'acide normal H_2SO_4 marquant alors 66° Bé et ayant une densité de 1,842 ; cet acide bout à 338°.

Un litre d'acide H_2SO pèse donc 1ᵏᵍ 842 gr.

Expériences. L'acide sulfurique est très avide d'eau : production de chaleur quand on introduit de l'acide normal dans de l'eau. Coloration noire produite par cet acide réagissant sur les hydrates de carbone, cellulose, sucre, etc.

ACIDE DISULFURIQUE.

29. — On peut préparer l'acide sulfurique fumant, dit de Nordhausen, par la calcination du sulfate ferreux, ou mieux, du sulfate ferrique.

On prend des cristaux de sulfate ferreux $FeSO_4+7aq$, que l'on dessèche à l'air en chauf-

Digitized by Google

fant dans une capsule : ce sel se déshydrate en grande partie et se transforme partiellement en sulfate ferrique. On introduit ce produit, privé de la plus grande partie de son eau, dans une cornue de grès, munie d'un récipient à long col. On chauffe la cornue dans un four à réverbère et on condense les vapeurs blanches d'acide sulfurique.

Le sulfate ferreux déshydraté se décompose avec formation d'anhydride sulfureux et d'anhydride sulfurique. Le sulfate ferrique se décompose directement en anhydride sulfurique.

Dans les deux cas, le résidu de la cornue est rouge; c'est du peroxyde de fer, connu sous le nom de *colcothar* ou *rouge anglais*.

Comme le sel que l'on décompose n'est pas tout à fait anhydre, ce n'est pas de l'anhydride sulfurique qui distille, mais bien un mélange d'acide sulfurique normal et d'anhydride sulfurique, ou de l'acide disulfurique, mélangé d'acide sulfurique. Ce mélange est connu sous le nom d'*acide sulfurique fumant* ou *acide sulfurique de Nordhausen* ou de *Saxe;* il y a une densité de 1,89.

Expérience Dissolution de l'indigo dans l'acide fumant.

AZOTE.

30. — Retirer l'azote de l'air.

L'air sera conduit d'abord à travers un fla-

Digitized by Google

con de Woolf à trois tubulures, contenant une solution de potasse caustique pour absorber l'anhydride carbonique, puis à travers une éprouvette remplie de chlorure de calcium, pour le débarrasser de toute humidité. Il traversera, ensuite, un tube de fer, contenant de la rognure de fer ou des clous et chauffé au rouge intense.

On pourrait aussi faire passer l'air au travers d'un tube en verre peu fusible, contenant de la tournure de cuivre et chauffé au rouge sombre.

L'oxygène sera absorbé par le métal; l'azote seul sortira du tube et sera recueilli sur l'eau. Le courant d'air devra être assez lent pour que tout l'oxygène soit absorbé.

Données numériques : Densité de l'azote : 0.97 par rapport à l'air. Poids d'un litre : 1 gr. 26 (0^{o}; $0^{m},76$ p.).

Problèmes : 1) Quel est le volume de l'azote contenu dans le gaz sulfureux produit par la combustion du soufre à l'air, — en supposant qu'il n'y ait pas excès d'air ?

AMMONIAQUE.

31. — On prépare l'ammoniaque gazeuse par la décomposition d'un sel ammonique au moyen de l'oxyde de calcium.

$$2AzH_3HCl + CaH_2O_2 = 2H_2O + CaCl_2 + 2AzH_3$$

Nous prendrons le sel ammoniac, chlorure d'ammonium, chlorhydrate d'ammoniaque, que nous décomposerons par de la chaux vive

Digitized by Google

en poudre. Le sel ammoniac sera d'abord pulvérisé, puis mélangé avec la poudre de chaux dans un mortier. Ce mélange intime sera introduit dans un ballon muni d'un tube de dégagement. Si on veut avoir le gaz sec, on achèvera de remplir le ballon producteur avec des fragments de chaux vive; cela suffit habituellement, sinon on fera passer le gaz à travers une éprouvette à dessécher les gaz et remplie de fragments de chaux vive. Le chlorure de calcium ne peut être employé dans ce but. Le gaz sera recueilli sur le mercure. Pour la plupart des expériences, on peut se contenter d'en remplir, par déplacement de l'air, des flacons retournés, le goulet étant tourné vers le bas.

32. — On prépare l'ammoniaque en solution par la réaction d'une bouillie de chaux éteinte sur un sel d'ammoniaque.

La chaux éteinte est mélangée à du sel ammonique en poudre avec assez d'eau pour avoir une bouillie épaisse qu'on introduit dans un ballon muni d'un tube en S, où se placera un peu d'ammoniaque liquide, puis on chauffe. Le gaz sera lavé dans un flacon tenant très-peu d'eau, ou mieux, de l'ammoniaque liquide; enfin, le gaz sera dirigé au fond d'un flacon de Woolf à trois tubulures, plein d'eau distillée et maintenu à basse température. L'excès d'ammoniaque sera, s'il y a lieu, absorbé par de l'eau acidulée.

Digitized by Google

En reprenant le résidu du ballon par de l'eau, on obtient une solution de chlorure de calcium que l'on peut faire cristalliser.

L'appareil employé est représenté fig. V, pl. B.

— L'ammoniaque liquide employée dans les laboratoires marque 21 à 22°Bé et contient 20 % de son poids, soit plus de 250 fois son volume, de gaz ammoniaque. On peut obtenir très-aisément le gaz AzH_3 qui y est contenu en la chauffant jusqu'à l'ébullition. L'ammoniaque gazeuse n'étant plus retenue en solution se dégage. On prendra le même appareil que celui utilisé au n° 9, pour la préparation de HCl, on desséchera le gaz avec la chaux vive. Ce procédé fort simple est souvent utilisé dans les laboratoires.

— La décomposition des matières organiques azotées peut aussi donner lieu à de l'ammoniaque, soit par la putréfaction, soit par la calcination de ces substances, seules ou mélangées d'alcalis.

— Les eaux recueillies dans la fabrication du gaz de l'éclairage (calcination de la houille) contiennent beaucoup d'ammoniaque et forment la source la plus employée pour la préparation des sels ammoniacaux.

Données numériques. — L'ammoniaque AzH_3 a une densité de 0,6 par rapport à l'air. — Un litre de ce gaz pèse 0 gr. 77 (0^{lit}; 0^{m};76 de p.). — L'eau à la température ordinaire dissout plus de 700 fois son volume de ce gaz.

Digitized by Google

Expériences. Dissoudre le gaz AzH_3 dans l'eau — réaction alcaline avec la teinture de tournesol — le faire brûler dans l'oxygène, dans le chlore — fumées blanches de sel ammoniac avec le chlore ou avec l'acide chlorhydrique — réactions sur les solutions métalliques.

HYDROGÈNE PHOSPHORÉ.

33. — On prépare l'hydrogène phosphoré gazeux en faisant réagir du phosphore sur une solution concentrée de potasse caustique, à la température de l'ébullition.

La réaction se fait d'après la formule :

$$4Ph+3H_2O+3KHO=3KH_2PhO_2+H_3Ph$$

On prend une solution de potasse caustique (1 partie de potasse caustique pour 3 parties d'eau), on remplit de cette solution un petit ballon et on y introduit un morceau de phosphore. — On munit le ballon d'un tube de dégagement affleurant le bouchon et rempli d'eau, de sorte que l'appareil est complétement rempli de liquide. Le tube de dégagement plonge dans l'eau d'une cuve à eau ; puis, l'appareil étant ainsi installé, comme l'indique la fig. XI, on commence à chauffer avec précaution et l'on continue jusqu'à obtenir le gaz, qui, en se dégageant, s'enflamme souvent spontanément dès qu'il vient au contact de l'air. L'hydrogène phosphoré H_3Ph n'est pas par lui-même spontanément inflammable, mais l'action du phosphore sur la solution alcaline

Digitized by Google

donne lieu aussi à de l'hydrogène phosphoré liquide, H_2Ph, et il suffit de traces de ce phosphure liquide dans l'hydrogène phosphoré pour rendre celui-ci spontanément inflammable : chaque bulle s'enflamme en venant crever dans l'air et produit en brûlant des anneaux réguliers de fumée blanche d'anhydride phosphorique.

On aura soin de modérer l'action de la chaleur et, dès que l'opération sera terminée, on retirera la lampe et on laissera refroidir l'appareil sans rien démonter; l'eau de la cuve remontera petit à petit dans l'appareil qu'on n'ouvrira qu'après complet refroidissement. C'est le meilleur moyen d'éviter une explosion qui peut être dangereuse.

Le gaz obtenu par ce procédé est généralement mélangé d'hydrogène libre, ce qui s'explique par la décomposition de l'hypophosphite :

$$KH_2PhO_2 + 2KHO = K_3PhO_4 + H_4$$

Si l'on remplaçait dans cette préparation la potasse caustique par la chaux éteinte, on écarterait une des causes qui fournissent l'hydrogène libre, l'hypophosphite de chaux ne se décomposant pas comme celui de potassium.

Données numériques. Le gaz a une densité de 1,184 par rapport à l'air.

Un litre d'hydrogène phosphoré H_3Ph pèse 1 gr. 53 (0^o; o m. 76 de pression barométrique).

Digitized by Google

HYDROGÈNE ARSÉNIÉ.

34. — On prépare l'hydrogène arsénié par la réaction de l'acide sulfurique étendu sur l'arséniure de zinc.

$$As_2Zn_3+3H_2SO_4=3ZnSO_4+2AsH_3$$

La réaction marchant à froid, on utilisera le même appareil que celui employé pour la préparation de l'hydrogène, fig. I.

Remarquons que ce gaz se produit toujours quand on dégage de l'hydrogène en présence des combinaisons oxydées ou chlorées de l'arsenic.

Après qu'on se sera assuré que le gaz *ne contient plus d'air,* on pourra terminer l'appareil par un tube effilé et enflammer le gaz à la sortie; il brûle avec une flamme d'une couleur blanc livide, et produit des fumées blanches en dégageant une odeur d'ail. On obtiendra, sur une soucoupe froide, des taches arsénicales plus ou moins brillantes; de même, si l'on chauffe le tube par où le gaz s'échappe, on obtiendra dans la partie froide un anneau miroitant.

HYDROGÈNE ANTIMONIÉ.

35. — L'hydrogène antimonié se préparera de même en faisant réagir l'acide sulfurique étendu sur l'antimoniure de zinc.

On produira aussi, de la même manière,

Digitized by Google

des taches antimoniales et des anneaux miroitants.

36. Appareil de Marsh. — Distinction des taches.

Quand, dans un appareil produisant de l'hydrogène par la réaction du zinc sur l'acide H_2SO_4 dilué, on vient à ajouter l'une ou l'autre combinaison oxydée ou chlorée d'As ou de Sb, il y a production de AsH_3 ou SbH_3 qui se mélange à l'hydrogène. Ce mélange peut aussi donner lieu à la formation d'anneaux et de taches caractéristiques.

La disposition employée pour la recherche de l'arsenic est généralement connue sous le nom *d'appareil de Marsh*. On montera cet appareil comme suit.

Un flacon producteur d'hydrogène est muni d'un tube à entonnoir et d'un tube rempli d'ouate; de là le gaz passe dans un tube ordinaire de 20 à 25 centimètres de longueur, effilé à son extrémité.

Cet appareil est représenté fig. XII.

L'appareil étant ainsi disposé, on fait d'abord *marcher à blanc*, c'est-à-dire, produire simplement l'hydrogène, sans ajouter les substances contenant de l'arsenic ou de l'antimoine : on essaye alors d'obtenir des anneaux ou des taches (dès qu'il s'est dégagé suffisamment d'hydrogène pour qu'une explosion ne

Digitized by Google

soit plus à craindre). — Les réactifs employés étant purs, on ne doit obtenir ni anneaux en chauffant le tube, ni taches en enflammant l'hydrogène à l'extrémité effilée du tube et approchant de cette flamme une soucoupe froide. C'est un point important à constater.

Cela fait, on introduit une *petite* partie du liquide arsenical ou antimonial dans le flacon producteur; on aperçoit alors un changement dans la production du gaz, qui devient plus rapide; en chauffant le tube, on peut décomposer une partie du gaz qui le traverse et obtenir un anneau brillant qui se dépose dans la partie froide du tube. Le gaz étant enflammé à la partie effilée du tube, on en approche une soucoupe froide, que l'on applique au 1/3 environ de la longueur de la flamme, pour briser celle-ci; aussitôt, de l'arsenic ou de l'antimoine se dépose sur la soucoupe, tandis qu'une autre partie de ces corps brûle en donnant naissance à des fumées blanches.

Si, au lieu d'enflammer le gaz à l'extrémité du tube, on le faisait passer à travers une solution de nitrate d'argent, tout l'hydrogène arsénié serait retenu en réduisant le nitrate d'argent.

L'examen de ces anneaux et de ces taches permettra de distinguer l'arsenic de l'antimoine aux caractères suivants :

Digitized by Google

As.	Sb.
1. Les anneaux d'arsenic sont brillants, d'un brun noir, volatils; (on peut les déplacer en chauffant).	L'anneau d'antimoine est brillant, gris et à éclat métallique près du bord voisin de la flamme; plus loin, il est noir; relativement fixe; (on ne peut le déplacer en chauffant modérément).
Le tube portant l'anneau, ouvert aux deux bouts et chauffé, laisse percevoir l'odeur arsenicale.	
2. Si l'on fait passer un courant de H_2S, à travers le tube portant l'anneau et qu'on chauffe légèrement, l'anneau brun noir se transforme en anneau *jaune* de sulfure d'arsenic.	Dans les mêmes circonstances, l'anneau d'antimoine se transforme en anneau *orangé* ou *noir* de sulfure d'antimoine.
Un courant de HCl passant sur ce sulfure *n'altère point* cet anneau.	Si on fait passer à travers ce tube un courant de HCl, le sulfure d'antimoine *disparait;* les gaz passant à travers un peu d'eau y laisseront l'antimoine à l'état de *chlorure*.
3. Les taches déposées sur la soucoupe de porcelaine blanche sont brillantes, d'un brun noir.	Les taches de Sb ne sont pas brillantes, offrent souvent au centre une teinte blanchâtre; elles sont noires ou noir gris.
Très minces, elles sont *brunes*.	Très minces, elles sont d'un *gris de fer*.
L'aspect des taches n'est guère caractéristique.	
4. La tache arsénicale disparait sous quelques gouttes d'acide nitrique.	La tache d'antimoine disparait également.
Si l'on évapore à sec, on obtient un petit résidu qui, touché avec du nitrate d'argent ammoniacal, montre une couleur *rouge brique* (arséniate d'argent).	L'évaporation à sec donne un résidu qui, avec le nitrate d'argent ammoniacal, ne donne lieu à *aucune coloration*.

Digitized by Google

5. Une dissolution de chlorure de chaux *dissout* de suite les taches arsénicales.

6. La tache d'arsenic se dissout *lentement* dans le sulfhydrate d'ammonium En évaporant à siccité, avec précaution, on a un résidu *jaune* de sulfure d'arsenic, *insoluble* dans une goutte d'acide chlorhydrique.

Le chlorure de chaux *ne dissout pas* les taches d'antimoine.

La tache d'antimoine est dissoute *immédiatement* par le sulfhydrate d'ammonium. En évaporant à sec, on a un résidu *orange* de sulfure d'antimoine, *soluble* dans une goutte d'acide chlorhydrique.

Si l'anneau contient à la fois de l'arsenic et de l'antimoine, en faisant passer d'abord un courant d'hydrogène sulfuré, puis un courant d'acide chlorhydrique, on peut opérer assez aisément la séparation des deux corps.

CHLORURES DE PHOSPHORE.

Le chlore réagit fort vivement sur le phosphore et, suivant les quantités relatives des deux corps en présence, il se produit du trichlorure ou du pentachlorure de phosphore.

37. — On prépare le trichlorure de phosphore en faisant passer un courant de chlore sec sur du phosphore en excès.

On prendra une petite cornue tubulée à col assez large, on y mettra une couche d'un centimètre d'épaisseur de sable blanc sec et sur ce sable on déposera quelques petits fragments de phosphore séché; cela fait, on fera arriver par la tubulure un faible courant de chlore

Digitized by Google

bien sec, préparé comme nous l'avons vu au n° 6. Le tube amenant ce chlore dans la cornue doit être ajusté de manière à pouvoir descendre jusque près du phosphore ou à être relevé suivant les besoins de l'opération.

On conduira l'opération de manière à ce que le phosphore soit toujours en excès; aussi, la cornue sera chauffée modérément au bain-marie, après avoir été munie d'un récipient *bien sec* pour la condensation du trichlorure de phosphore. Ce liquide bouillant à 74°, le récipient est maintenu froid; sa tubulure est pourvue d'un tube qui conduit les vapeurs non condensées soit à la cheminée, soit dans un appareil d'absorption contenant de l'eau. L'eau décompose de suite le chlorure de phosphore d'après la formule :

$$3H_2O + PhCl_3 = 3HCl + H_3PhO_3$$

On pourra purifier le produit en le rectifiant sur quelques fragments de phosphore.

Vu les propriétés dangereuses du chlore ou des vapeurs irritantes du produit chloré, cette préparation devra être faite dans un appareil monté avec tout le soin possible.

La disposition de l'appareil est représentée fig. XIII, pl. D.

Le même appareil peut être employé pour la préparation du pentachlorure, en faisant passer du chlore sec, en excès, sur du phos-

Digitized by Google

phore ou sur du trichlorure. C'est un corps solide que l'on emploie souvent dans les réactions de la chimie organique.

OXYDE AZOTEUX.

38. — On prépare l'oxyde azoteux en décomposant par la chaleur l'azotate d'ammoniaque.

La formule de la réaction est :

$$AzH_3HAzO_3 = 2H_2O + Az_2O.$$

On prend une petite cornue simple, on y introduit de l'azotate d'ammoniaque en cristaux ou préalablement fondu et concassé, puis on la munit d'un tube de dégagement.

La cornue sera chauffée directement avec un bon bec Bunsen, et l'opération devra être surveillée de près pour éviter l'absorption de l'eau de la cuve dans la cornue, ce qui pourrait amener la rupture de l'appareil. Le sel fond d'abord, puis se décompose régulièrement si la cornue est bien chauffée. Si le dégagement du gaz se faisait avec trop de vigueur, il faudrait modérer la chaleur ou même retirer le bec Bunsen ; car, dans ce cas, il peut y avoir formation d'azote et la décomposition trop brusque du nitrate pourrait occasionner une explosion. En continuant l'opération jusqu'au bout, il ne reste rien dans la cornue, si toutefois l'azotate employé est pur.

Malgré sa solubilité notable, ce gaz pourra

Digitized by Google

être reçu sur l'eau, surtout si on met de l'eau chaude dans la cuve à eau.

Données numériques. L'oxyde azoteux, appelé aussi *protoxyde d'azote,* ou *gaz hilariant* a une densité de 1,524 par rapport à l'air.

Un litre de ce gaz (0° et 0m76 de pression) pèse 1 gr. 97.

L'eau dissout les 4/5 de son volume de ce gaz.

Expériences. Rallumer une allumette présentant encore quelques points incandescents. Combustion d'une bougie, du soufre, du phosphore enflammés préalablement. — Distinction de ce gaz d'avec l'oxygène au moyen de l'oxyde azotique.

OXYDE AZOTIQUE.

39. — On préparera l'oxyde azotique par la réaction du cuivre sur l'acide azotique de moyenne concentration.

Cette réaction se fait à froid et l'on pourra se servir du même appareil que celui utilisé pour préparer l'hydrogène. La formule est :

$$3Cu+8HAzO_3=3Cu(AzO_3)_2+4H_2O+2AzO.$$

Pour éviter que le gaz ne soit souillé de protoxyde d'azote, il faut avoir soin de faire la préparation à froid et de ne pas prendre un acide nitrique trop concentré. Un acide d'une densité de 1,2 convient très-bien : on obtient cet acide en étendant l'*eau forte* du commerce ($HAzO_3+3aq$) d'un cinquième d'eau.

Si la réaction devient trop tumultueuse et que la mousse menace de sortir du flacon, on versera un peu d'eau par le tube de sûreté.

Le gaz est reçu sur l'eau, dans laquelle il est à peine soluble.

Digitized by Google

En évaporant à siccité le résidu de l'appareil producteur pour chasser l'acide en excès, puis en reprenant par l'eau chaude et filtrant, on obtient une solution bleue qui donne, par cristallation, des cristaux d'azotate de cuivre hydraté. Ces cristaux répondent à la formule

$Cu(AzO_3)_2+6aq.$ ou $Cu(AzO_3)_2+3aq.$

suivant que la cristallisation s'est faite à froid ou à chaud.

Au lieu du cuivre, on peut employer le mercure pour réduire l'acide azotique; mais alors la réaction demande le concours de la chaleur et l'on doit utiliser un appareil du genre de celui représenté fig. V, pl. B.

Données numériques. La densité de ce gaz est de 1.039 par rapport à l'air. Le poids d'un litre de ce gaz (0° et $0^m,76$ de pression) est de 1.343 gr.

Expériences. Production de vapeurs rutilantes; distinction de ce gaz d'avec Az_2O au moyen de l'oxygène. Solubilité de ces vapeurs rutilantes. Ce gaz éteint une bougie enflammée et du soufre qui brûle, il entretient la combustion d'un charbon incandescent, et du phosphore préalablement enflammé. Saturer de gaz AzO de l'acide nitrique à différents degrés de dilution, une solution de sulfate ferreux.

ACIDE NITRIQUE.

40. — On prépare l'acide nitrique en décomposant l'azotate de potassium ou de sodium par l'acide sulfurique concentré.

Cette opération exige le concours de la chaleur et se fait suivant la formule

1. $KAzO_3+H_2SO_4=KHSO_4+HAzO_3$

Digitized by Google

L'acide sulfurique, moins volatil, déplace l'acide nitrique, plus volatil, que l'on séparera par distillation.

Cette réaction se fait déjà à une température modérée. Si l'on mettait une quantité double de salpêtre et qu'on opérait à une température plus forte, on pourrait avoir la réaction

2. $KAzO_3+KHSO_4=K_2SO_4+HAzO_3$

mais, à cette température, une grande partie de $HAzO_3$ serait décomposée avec formation de vapeurs rutilantes.

Il faut donc mettre en présence des quantités de matières répondant à la formule 1 et chauffer avec précaution.

On emploiera un appareil distillatoire, voir fig. XIV, pl. D : une cornue simple, dont le col pénètre sans interposition de bouchon dans la douille d'un récipient. Les bouchons en liège sont de suite corrodés par l'acide nitrique et l'on ne doit point en faire usage pour le montage de cet appareil. Le salpêtre sec et en poudre étant introduit dans la cornue, on y place la quantité convenable d'acide sulfurique au moyen d'un entonnoir à longue douille coudée pénétrant jusque dans la panse de la cornue, de manière à ne pas souiller d'acide sulfurique le col de la cornue contre lequel doit venir se condenser l'acide nitrique préparé.

Digitized by Google

Le résidu de la cornue $KHSO_4$ étant évaporé à siccité pour chasser l'excès d'acide, puis redissous par l'eau chaude, donne une solution qui, mise à cristalliser, donne des cristaux de sulfate monopotassique, de disulfate ou de sulfate neutre, suivant la température de la calcination.

Données numériques. L'acide ainsi obtenu a une densité de 1,52 à 15°; il marque 49° à l'aréomètre Baumé; on le désigne souvent sous le nom d'*acide nitrique fumant;* il bout à 86° et répond à la formule $HAzO_3$. Dans le commerce, on trouve un acide hydraté, l'*eau forte,* qui répond à la formule $HAzO_3+3aq$, a une densité de 1,34, marque 36°5 Baumé et contient, en chiffres ronds, 54 d'acide $HAzO_3$ et 46 d'eau; il ne bout que vers 115°.

Expériences. Réaction sur l'hydrogène sulfuré; oxydation du soufre; réaction avec les métaux; réaction qui se passe quand sur l'acide nitrique fumant on verse quelques gouttes de térébenthine ou de benzine. Cet acide jaunit la peau et les fibres textiles d'origine animale (soie et laine).

ACIDES PHOSPHORIQUES.

41. — On prépare l'acide orthophosphorique H_3PhO_4, en oxydant le phosphore par l'acide azotique.

Cette réaction étant très vive, on doit ne faire réagir sur le phosphore que de l'acide azotique étendu (eau forte du commerce, étendue de son volume d'eau, densité de 1,1). On peut aussi, dans le même but, faire usage du phosphore rouge avec un acide d'une densité de 1,2.

L'opération se fait dans une cornue simple,

Digitized by Google

où l'on introduit d'abord l'acide étendu, puis le phosphore. Le col de la cornue pénètre dans le goulot allongé d'un récipient maintenu froid. Cette disposition a pour but de condenser les vapeurs d'acide azotique et d'eau qui se dégagent pendant la réaction.

On pourra se servir de l'appareil dessiné fig. XIV, pl. D.

Si, au lieu d'une cornue simple, on emploie une cornue tubulée dont la tubulure est munie d'un bouchon en verre à l'émeril, on peut introduire le phosphore en plusieurs fois, ce qui est préférable.

Pour 1 partie de phosphore, on emploiera 15 parties d'acide azotique étendu d'une densité de 1,1.

On chauffera avec précaution sur un bain de sable; le phosphore s'oxyde peu à peu et disparait dans le liquide bouillant, d'où se dégagent de l'oxyde azotique et des vapeurs rutilantes qui remplissent l'appareil.

Quand le phosphore est dissous, on continue de chauffer, pour séparer par distillation la plus grande partie de l'acide en excès.

On verse ensuite le contenu de la cornue dans une capsule de platine et l'on chauffe jusqu'à ce que tout l'acide azotique ait été expulsé : ce que l'on reconnait au moyen d'un tube de verre trempé dans l'ammoniaque, que

Digitized by Google

l'on approche de la capsule et qui donne des vapeurs blanches, tant qu'il y a de l'acide azotique dans les vapeurs qui se dégagent. On peut aussi voir que les vapeurs sont acides au moyen d'un papier de tournesol bleu et humide.

Il faut éviter une température supérieure à 188°; sinon, l'acide orthophosphorique se transformerait en acide pyrophosphorique. Pour cela, on arrête l'opération dès que tout l'acide nitrique est chassé.

On peut priver le produit de l'eau qu'il peut encore contenir en plaçant la capsule sous un exsiccateur à acide sulfurique, et obtenir ainsi des cristaux prismatiques, transparents, durs et déliquescents d'acide orthophosphorique.

42. — On peut préparer aussi l'acide orthophosphorique en traitant le phosphate de calcium des os par l'acide sulfurique.

Les os étant complètement incinérés laissent un résidu blanc *(cendre d'os)* composé de
83 à 86 % de phosphate de calcium tribasique,
1 à 2 % de phosphate de magnésium et de
12 à 14 % de carbonate et de fluorure de calcium.

Cette cendre d'os pulvérisée est traitée dans une capsule de porcelaine par un excès d'acide sulfurique étendu, à l'ébullition.

Pour 10 parties de cendres d'os, on prendra

Digitized by Google

9,5 parties d'un mélange d'acide sulfurique à 66° et de 15 fois son poids d'eau.

L'anhydride carbonique du carbonate de calcium se dégage avec effervescence. Le sulfate de calcium se précipite.

La réaction finale de l'acide sulfurique sur le phosphate des os se traduit par

$$Ca_3(PhO_4)_2+3H_2SO_4=3CaSO_4+2H_3PhO_4$$

On agite bien la masse et dès que l'effervescence a cessé, on laisse reposer et l'on sépare, au moyen d'une toile, le liquide d'avec le sulfate de chaux. La liqueur est mise dans une capsule de porcelaine et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse. On y ajoute ensuite, à froid, trois volumes d'alcool et l'on introduit le tout dans un ballon, puis on y verse goutte à goutte de l'acide sulfurique aussi longtemps qu'il se précipite du sulfate de calcium. On laisse déposer, puis on filtre; le liquide filtré est distillé pour en retirer l'alcool; on le verse dans une capsule en porcelaine, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique et l'on évapore jusqu'à ce que tout cet acide soit expulsé. Le liquide sirupeux que l'on obtient ainsi est mis dans un creuset de platine, puis on continue à évaporer jusqu'à siccité. On peut aussi calciner, mais on obtient alors de l'acide *métaphosphorique,* qu'il suffit de faire bouillir avec de l'eau pour obtenir de l'*acide orthophosphorique*.

Digitized by Google

— Ce procédé étant assez long et difficile, on peut obtenir l'acide orthophosphorique en traitant de la cendre d'os pulvérisée par son poids d'acide chlorhydrique étendu de 4 parties d'eau.

L'effervescence étant terminée, on décante la solution et on y ajoute une solution concentrée de sulfate de sodium dans le but de séparer le calcium à l'état de sulfate. On filtre ensuite et on exprime le résidu, puis on neutralise la liqueur au moyen du carbonate de sodium. On filtre de nouveau et la liqueur sera précipitée par du chlorure de baryum, ce qui donne un précipité de phosphate de baryum avec un peu de sulfate de baryum.

Ce précipité lavé est mis en digestion avec une partie d'acide sulfurique étendu de 6 fois son volume d'eau. Cet acide précipite le baryum, tandis que l'acide phosphorique restera en solution. On filtrera et la liqueur claire fournira l'acide phosphorique pur par la concentration jusqu'à consistance sirupeuse, etc. comme ci-dessus.

Rappelons que ces acides métaphosphorique et pyrophosphorique représentent des degrés divers de déshydratation de l'acide orthophosphorique :

H_3PhO_4 Acide *ortho*phosphorique, appelé aussi acide phos-

Digitized by Google

phorique normal ou ordinaire.

$H_3PhO_4—H_2O$ ou $HPhO_3$ acide *méta*phosphorique

$2H_3PhO_4—H_2O$ ou $H_4Ph_2O_7$ acide *pyro*phosphorique.

Caractères distinctifs de ces acides.

1° L'acide orthophosphorique et l'acide pyrophosphorique *ne coagulent pas l'albumine,* tandis que l'acide métaphosphorique *la coagule.*

2° Les deux premiers ne précipitent *qu'après neutralisation* le nitrate d'argent et le chlorure de baryum.

L'acide métaphosphorique précipite *directement* ces solutions en *blanc.*

3° Les orthophosphates dissous précipitent en *jaune* le nitrate d'argent; les pyrophosphates précipitent cette même solution en *blanc.*

4° Si, dans une solution d'un sel de magnésium, additionné d'un sel ammonique et d'ammoniaque *(mixture magnésienne),* on verse un orthophosphate soluble, il y a formation plus ou moins rapide d'un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammonico-magnésique, surtout si l'on agite vivement le mélange.

5° Des phosphates insolubles dans l'eau mais solubles dans l'acide nitrique, donnent après dissolution un précipité jaune avec le molybdate d'ammoniaque.

Digitized by Google

ANTIMOINE.

43. Caractères des solutions d'antimoine.

a. SELS ANTIMONIEUX.

1. L'*eau*, ajoutée aux solutions antimonieuses, les rend laiteuses, mais une addition d'un peu d'acide chlorhydrique ou d'acide tartrique fait disparaître ce trouble.

2. La *potasse caustique* y détermine un précipité d'hydrate, soluble dans un grand excès de précipitant.

3. L'*ammoniaque* donne un précipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de réactif.

4. Les *carbonates alcalins* donnent, avec dégagement de CO_2, un précipité blanc d'hydrate, soluble à chaud dans un grand excès de précipitant.

5. L'*acide sulfhydrique* donne un précipité rouge orangé, soluble dans les alcalis ; les antimonites alcalins ne sont pas précipités.

6. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité rouge orangé, soluble dans un excès de réactif, surtout si celui-ci contient un excès de soufre.

7. Une lame de *zinc métallique* réduit les solutions antimonieuses en se recouvrant d'un enduit noir d'antimoine.

Digitized by Google

8. Le *chlorure d'or* est réduit sous l'action de la chaleur et l'or se précipite.

9. Le *permanganate de potassium* est décoloré.

10. Le *nitrate d'argent* donne, sous l'influence du temps ou de la chaleur, un précipité noir, d'argent, avec la solution alcaline de l'oxyde d'antimoine (antimonite alcalin).

b. SELS ANTIMONIQUES.

1. Les *alcalis* et leurs *carbonates* donnent avec les solutions antimoniques un précipité blanc, soluble à chaud dans un excès du précipitant.

2. Le *permanganate de potassium* n'est pas décoloré.

3. Le *nitrate d'argent* donne un précipité gris, soluble dans l'ammoniaque.

c. ANTIMONITES ET ANTIMONIATES.

Les antimonites alcalins et les antimoniates potassique et ammonique sont les seuls solubles.

1. L'*acide chlorhydrique* donne un précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de réactif.

2. L'*acide nitrique* produit également un précipité blanc, insoluble à froid.

Digitized by Google

3. L'*acide sulfhydrique* y forme un précipité, si la liqueur ne contient pas d'alcali libre.

Remarques générales. Les matières organiques empêchent souvent les réactions indiquées ci-dessus. — L'acide tartrique ne modifie cependant pas la réaction de l'hydrogène sulfuré; il la favorise, au contraire. — Il y a donc lieu de détruire d'abord les matières organiques, s'il en existe.

Toutes les substances contenant de l'antimoine, chauffées au feu de réduction sur le charbon, après avoir été mélangées à du carbonate de sodium, donnent un grain d'antimoine fondu d'où part une abondante fumée blanche qui recouvre le charbon.

Mentionnons aussi les réactions obtenues à l'appareil de Marsh et que nous avons étudiées déjà pour différencier l'antimoine de l'arsenic (voir n° 36).

BISMUTH.

44. Caractères des solutions de bismuth.

1. Solutions incolores, à réaction acide, précipitées partiellement en blanc par une addition d'eau en excès.

2. La *potasse caustique* et l'*ammoniaque* donnent un précipité blanc, insoluble dans un excès de réactif.

Digitized by Google

3. Les *carbonates alcalins* donnent un précipité blanc de carbonate, insoluble dans un excès du précipitant.

4. L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité noir de sulfure, insoluble dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

5. Le *bichromate de potassium* y produit un précipité jaune, soluble dans l'acide nitrique, insoluble dans la potasse caustique.

6. Une lame de *zinc métallique* précipite le bismuth sous forme d'une poudre noire.

FLUORURE DE SILICIUM

ET

ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

45. — On préparera l'acide hydrofluosilicique par la décomposition du fluorure de silicium au contact de l'eau.

La formule de la réaction est

$$3SiFl_4+3H_2O=H_2SiO_3+2H_2SiFl_6$$

Cet acide n'est connu qu'à l'état de dissolution aqueuse.

On préparera donc du *fluorure de silicium,* $SiFl_4$, gaz incolore, en chauffant modérément, dans un ballon de verre, parties égales de fluorure de calcium (spath fluor ou fluorine) et de quarz broyé fin, de sable quarzeux ou

Digitized by Google

de verre pilé, bien mélangés, avec 6 à 8 parties d'acide sulfurique concentré.

On se rend compte de la production du fluorure de silicium par la formule :

$$SiO_2 + 2CaFl_2 + 2H_2SO_4 = SiFl_4 + 2CaSO_4 + 2H_2O$$

C'est pour retenir cette eau, produite par la réaction, qu'on est forcé de prendre un excès d'acide sulfurique.

L'appareil employé est dessiné fig. XV, pl. E.

Un tube abducteur conduira le gaz $SiFl_4$ au contact de l'eau, mais débouchera dans du mercure afin d'éviter l'obstruction de l'orifice du tube par le dépôt de silice gélatineuse qui se forme en même temps que l'acide hydrofluosilicique. On ne mettra l'eau sur le mercure que quand tout l'appareil sera monté.

Lorsque l'on a décomposé une quantité suffisante de fluorure de silicium, on verse le produit sur un linge, on exprime, puis on filtre pour avoir une solution claire et limpide d'acide hydrofluosilicique; la silice gélatineuse reste dans le linge.

On peut aussi, pour cette préparation, produire le dégagement du gaz dans une cornue dont le col pénètre jusqu'au milieu de la boule d'un récipient rempli d'eau au tiers; il faut seulement avoir soin de tourner constamment le récipient afin que ses parois soient toujours mouillées d'eau et donnent un contact suffisant avec le gaz fluorure de silicium.

Digitized by Google

CHLORURE STANNEUX.

46. — On préparera le chlorure stanneux en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique sec sur de l'étain métallique chauffé.

Le gaz acide chlorhydrique, préparé comme il est dit au n° 9, sera desséché en traversant une éprouvette remplie de chlorure de calcium.

L'étain sera placé dans une cornue de verre; le tube adducteur doit pouvoir déboucher à la surface même de l'étain tenu en fusion. Le col de la cornue sera terminé par un tube de dégagement, plongeant dans un vase rempli d'une solution de soude caustique, pour absorber le gaz chlorhydrique en excès.

On emploiera l'appareil représenté fig. XVI.

La réaction se fait d'après la formule :

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2$$

Si l'on prend la précaution de ne pas chauffer beaucoup au-dessus du point de fusion de l'étain, le chlorure stanneux reste dans la cornue : il n'est volatil qu'à la température du du rouge sombre.

Le chlorure anhydre ainsi obtenu se combine à l'eau avec dégagement de chaleur; on obtient alors l'hydrate $SnCl_2 + 2aq$, soluble dans l'eau. La solution de ce corps se décompose à la longue : elle devient d'abord opaline, en absorbant l'oxygène de l'air ou l'oxygène

Digitized by Google

dissout dans l'eau; il y a alors production d'hydroxyde stanneux et enfin, d'hydroxyde stannique, insolubles, d'après les formules :

$$SnCl_2+H_2O+O=H_2SnO_2+Cl_2$$
$$2SnCl_2+H_2O+O_2=H_2SnO_3+SnCl_4$$

c'est là un exemple de la puissance de réduction que possède ce corps.

En dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique ordinaire (esprit de sel), puis, en faisant cristalliser, on obtient le sel que l'on connaît dans l'industrie sous le nom de *sel d'étain* et qui est aussi du chlorure stanneux hydraté.

47. Caractères des solutions d'étain

a. SOLUTIONS STANNEUSES.

1. Les sels stanneux solubles sont incolores, ils sont décomposés par une grande quantité d'eau, avec formation d'un précipité léger, qui souvent ne fait qu'opaliser la liqueur.

2. La *potasse caustique* y produit un précipité blanc d'hydrate stanneux, soluble dans un excès de réactif; par l'ébullition, ce précipité devient noir.

3. L'*ammoniaque* détermine un précipité blanc d'hydrate stanneux, insoluble dans un excès de précipitant; par l'ébullition, cet hydrate devient de l'oxyde stanneux brun olive.

4. Les *carbonates alcalins* donnent, avec dégagement d'anhydride carbonique, un pré-

Digitized by Google

cipité blanc d'hydrate, insoluble dans un excès de précipitant.

5. L'*acide sulfhydrique* donne un précipité brun, formé de sulfure stanneux, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et dans le sulfhydrate d'ammoniaque contenant un excès de soufre.

6. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit le même précipité brun, qui ne se redissout bien dans un excès de précipitant que si celui-ci est impur et jaune c. à. d. contient un excès de S.

7. Le *ferricyanure de potassium* y donne un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique.

8. Le *chlorure mercurique* est réduit par les solutions stanneuses, avec formation d'un précicité blanc de chlorure mercureux; si le sel stanneux est en excès, ce précipité devient gris, avec formation de mercure métallique.

9. Le *chlorure d'or* produit dans les solutions stanneuses, acidulées de quelques gouttes d'acide azotique, un précipité de *pourpre de Cassius.*

10. Une lame de *zinc métallique* décompose les solutions en se recouvrant d'un enduit spongieux d'étain.

b. SOLUTIONS STANNIQUES.

1. Solutions incolores, qui précipitent par-

Digitized by Google

fois quand on y ajoute une grande quantité d'eau.

2. La *potasse caustique* y produit un précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de réactif, soluble aussi dans les acides.

3. L'*ammoniaque* forme un précipité blanc d'hydrate, peu soluble dans un excès de réactif.

4. Les *carbonates alcalins* produisent un dégagement de CO_2 en même temps qu'un précipité blanc d'hydrate, peu soluble dans un excès de précipitant.

5. L'*acide sulfhydrique* donne, surtout en chauffant, un précipité jaune de sulfure stannique, soluble dans la potasse caustique et dans le sulfhydrate d'ammoniaque.

6. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité jaune, soluble dans un excès de réactif.

7. Le *ferricyanure de potassium* ne donne aucun précipité.

8. Une lame de *zinc métallique,* plongée dans une solution qui ne contient pas un excès d'acide, précipite de l'étain spongieux et de l'hydrate stannique.

CARBONE.

On peut obtenir ce corps par la calcination des matières organiques, spécialement des hydrates de carbone. Nous préparerons plus tard,

Digitized by Google

de cette manière, du carbone, du charbon de bois, du charbon d'os et du coke, quand nous serons en mesure d'étudier les produits de ces calcinations, aussi intéressantes au point de vue théorique qu'au point de vue des applications industrielles.

OXYDE DE CARBONE.

48. — On obtiendra l'oxyde de carbone par la réaction de l'acide sulfurique concentré sur l'acide oxalique.

La formule de la réaction est la suivante :

$$H_2C_2O_4+H_2SO_4=H_2O+H_2SO_4+CO+CO_2.$$

Au lieu d'acide oxalique, on peut aussi faire réagir le *sel d'oseille* ou oxalate acide de potassium.

On peut employer l'appareil représenté fig. II.

Les cristaux d'acide oxalique sont placés dans la cornue munie, non d'un tube en S, mais d'un tube droit à entonnoir ; on y ajoute ensuite 5 ou 6 fois autant d'acide sulfurique et l'on agite. La cornue doit à peine être remplie au quart. On pourrait aussi employer un ballon muni d'un tube de sûreté de Durant avec tube de dégagement.

La réaction n'a lieu qu'en chauffant, ce qu'il faut faire avec précaution sur une toile métallique. Les cristaux se dissolvent et l'acide

Digitized by Google

sulfurique déshydrate l'acide oxalique, s'empare de l'eau et C_2O_3, anhydride, qui n'existe pas, donne lieu à $CO+CO_2$.

Ce mélange des deux gaz est conduit dans un flacon de Woolf à trois tubulures, rempli à moitié d'une solution de potasse ou de soude caustique, pour absorber l'anhydride carbonique, tandis que l'oxyde de carbone passe et pourra être recueilli sur l'eau.

On évitera de respirer des quantités notables de ce gaz qui est un violent poison.

49. — On prépare aussi l'oxyde de carbone par la décomposition de l'anhydride carbonique au moyen du charbon.

La réaction est simple : $CO_2+C=2CO$; elle explique la présence de CO dans les gaz de nos foyers.

On préparera d'abord l'anhydride carbonique par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le marbre blanc, carbonate de chaux, (voir n° 50). Ce gaz sera lavé dans un tube en U rempli de pierre ponce humectée d'eau, puis séché sur de la ponce imbibée d'acide sulfurique concentré et il traversera ensuite un tube en fer rempli de fragments de charbon de bois. Ce tube sera chauffé au rouge intense dans un four à réverbère spécial. Au sortir de ce tube, le gaz passera dans un tube en U ou mieux dans une éprouvette remplie de ponce imbibée

Digitized by Google

d'une solution de soude caustique, pour absorber l'anhydride carbonique qui n'aurait pas été décomposé. L'oxyde de carbone, qui n'est point absorbé, pourra être recueilli sous une cloche placée dans une cuve à eau, ou brûlé directement dans l'air, en adaptant un tube effilé au tube de dégagement.

L'appareil est représenté fig. XVII, pl. E.

Données numériques. Le gaz oxyde de carbone a une densité de 0,97 par rapport à l'air. Le poids d'un litre de ce gaz est de 1 gr. 25 (à 0° et 0 m. 76 de pression).

Expériences. Combustion du gaz avec production de CO_2; extinction de la flamme d'une bougie; mélangé avec volume égal d'oxygène, il est détonant; dissolution du gaz dans une solution chlorhydrique de chlorure cuivreux.

ANHYDRIDE CARBONIQUE.

50. — On prépare l'anhydride carbonique par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le carbonate de calcium.

L'anhydride carbonique qui est le résultat de la combustion directe du carbone par l'oxygène, se retrouve aussi parmi les produits de la respiration, de la fermentation, etc. Dans les laboratoires, on le produit toujours par la décomposition des carbonates au moyen des acides et notamment de l'acide chlorhydrique.

La formule de la réaction est :

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

La réaction se fait à froid : on peut donc

Digitized by Google

employer pour appareil producteur, un flacon de Woolf à deux tubulures, ou bien un flacon dont le goulot sera muni d'un tube Durant ou recevra un bouchon percé de deux trous, l'un, pour le tube à entonnoir, l'autre, pour le tube de dégagement.

Le carbonate employé sera du marbre blanc réduit en fragments. Il ne faut pas en mettre trop dans le flacon, sinon l'effervescence est telle que la mousse est emportée jusque dans l'appareil laveur. Le gaz sera lavé dans un flacon à trois tubulures et recueilli sur l'eau; on pourrait aussi, vu sa grande densité, le recueillir par déplacement.

Le résidu du flacon producteur est du *chlorure de calcium,* qu'on peut évaporer pour chasser l'excès d'acide et faire cristalliser : $CaCl_2+6aq$. Ces cristaux, soumis à la chaleur (vers 200°), perdent 4 molécules d'eau et donnent une masse très-poreuse qui est souvent utilisée dans les laboratoires pour dessécher les gaz; chauffée au rouge, cette masse subit la fusion ignée. On a ainsi le chlorure de calcium fondu et anhydre.

Données numériques. La densité de ce gaz est 1,529 par rapport à l'air, et un litre pèse 1 gr. 98 (à 0° et sous une pression de 0^m76 de mercure). A 0°, le coefficient d'absorption ou de solubilité de l'acide carbonique dans l'eau est de 1,799; à 15° c'est 1,002; pour la solubilité dans l'alcool, les chiffres correspondants sont 4,329 et 3,199.

Digitized by Google

La solubilité augmente avec la pression, dans la même proportion que celle-ci; on s'explique ainsi la forte quantité d'anhydride carbonique tenu dans les eaux gazeuses, le champagne, les bières en bouteille, etc.

Expériences. Ce gaz éteint les corps en combustion; action sur la teinture de tournesol; sur l'eau de chaux.

Digitized by Google

CHAPITRE DEUXIÈME.

Métaux et leurs composés.

POTASSIUM.

K=39. Monovalent.

Nous prendrons le carbonate de potassium comme point de départ pour obtenir les divers composés potassiques que nous allons préparer. C'est le carbonate de potassium que le commerce nous fournit sous le nom de *potasse de Russie, potasse d'Amérique, potasse perlasse*, etc. — Le commerce nous fournit cependant d'autres composés potassiques, notamment le salpêtre ou nitrate de potassium et surtout le chlorure de potassium, que les mines de Stassfurt fournissent en abondance.

51. — Carbonate de potassium.

Les cendres des végétaux terrestres étant traitées par l'eau fournissent une solution *(lessive)* contenant du carbonate de potassium que l'on extraira comme suit. On filtrera la lessive et l'on évaporera à sec. Le résidu, nommé *salin,* étant chauffé au rouge, au contact de l'air, devient blanc et constitue ce que le commerce nous fournit sous le nom de *potasse.* C'est du carbonate de potassium, ren-

Digitized by Google

fermant des quantités variables d'autres sels solubles (chlorure, sulfate, silicate alcalins, etc.) En traitant de nouveau cette potasse par fort peu d'eau, on ne redissout guère que le carbonate, tandis que les autres sels restent indissous. On peut déjà obtenir ainsi du carbonate de potassium assez pur.

— En calcinant divers sels organiques potassiques, le tartrate monopotassique (crême de tartre) par exemple, on produit du carbonate de potassium.

— L'action de l'anhydride carbonique sur la potasse caustique peut donner lieu à du carbonate dimétallique ou monométallique d'une manière analogue à la formation du sulfite et du bisulfite par l'action de SO_2. (Voir n° 66).

52. — Réactions les plus importantes des carbonates.

1. Les carbonates, pulvérisés surtout, font *effervescence* avec les acides dilués; le gaz qui se dégage est inodore et trouble l'*eau de chaux*.

2. Les carbonates alcalins seuls sont solubles.

3. L'*eau de chaux,* les *chlorures de calcium, de strontium* et *de baryum* donnent avec les carbonates solubles un précipité blanc de carbonate de calcium, strontium ou baryum soluble dans les acides, avec dégagement d'anhydride carbonique.

4. Le *nitrate d'argent* y donne un précipité

Digitized by Google

blanc, soluble dans l'ammoniaque, soluble aussi dans l'acide nitrique avec effervescence.

53. — Potasse caustique A) **à la chaux,** B) **à l'alcool.**

A) Une solution de carbonate de potassium est *caustifiée* au moyen de l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte).

Dans une bassine de fer bien propre, on met parties égales de carbonate de potassium et de chaux éteinte, avec douze parties d'eau. On fait bouillir, puis on essaye si le liquide *clair* (on en prend rapidement une petite quantité qu'on peut filtrer rapidement, s'il y a lieu), ne précipite plus par l'*eau de chaux*. S'il y a précipité, c'est qu'il y a encore du carbonate dans la liqueur. Dès qu'on a constaté l'absence du carbonate dans la solution, on laisse déposer; ou décante avec soin dans une bassine de fer bien propre ou dans une bassine d'argent et on évapore aussi rapidement que possible jusque consistance épaisse. On coule sur une plaque froide de fer poli et l'on a ainsi la *potasse à la chaux,* potasse caustique impure.

B) Cette potasse à la chaux contient souvent, outre les impuretés de la potasse du commerce, du carbonate de potassium qui s'est reformé pendant l'évaporation. Pour la purifier, on la traite par de l'alcool à 90°, qui ne dissout

Digitized by Google

que l'hydroxyde de potassium. Ce traitement peut se faire sans grand inconvénient dans un ballon en verre. On décante avec soin la solution ainsi obtenue dans une capsule en argent et l'on évapore rapidement jusqu'à obtenir la potasse caustique en fusion que l'on coule sur une plaque bien propre. C'est là la *potasse à l'alcool.*

— Voici un autre procédé, plus facile, mais beaucoup plus coûteux, de préparer de la potasse caustique très pure. On décomposera une solution de sulfate de potassium par une solution d'hydrate de baryum :

$$K_2SO_4 + BaH_2O_2 = 2KHO + BaSO_4$$

Le sulfate de baryum insoluble est séparé par une filtration et l'on peut, soit se servir directement de la solution de potasse caustique ainsi obtenue, soit l'évaporer avec les précautions indiquées ci-dessus, si l'on veut obtenir de la potasse caustique solide.

54. — Chlorate de potassium.

L'action du chlore, à froid, sur le carbonate de potassium étendu nous a déjà donné l'eau de Javel (voir chlorures décolorants, page 38).

Si l'on fait réagir le chlore sur une solution chaude et assez concentrée (40° à 45° B^e) de potasse caustique on obtient la réaction :

$$6KHO + 6Cl = 5KCl + KClO_3 + 3H_2O.$$

Avec le carbonate de potassium, on réussit moins bien.

Digitized by Google

Le *chlorate de potassium* qui se forme, étant peu soluble, se dépose sous forme de petites paillettes cristallines. Le chlorure reste en solution, celle-ci prend souvent une teinte verdâtre ou violacée par suite de la présence d'une trace de manganèse. On décantera le liquide qu'on fera cristalliser à part pour avoir le chlorure et jetant le dépôt de chlorate sur un filtre, on le purifiera en le lavant avec de très petites quantités d'eau froide.

— Le procédé industriel consiste à préparer une solution de chlorate de calcium que l'on décompose par le chlorure de potassium.

55. — Réactions caractéristiques des chlorates.

1. Tous les chlorates sont *solubles* et décomposables par la chaleur. Les cristaux secs, projetés sur du charbon incandescent, *déflagrent* et *fusent,* plus vivement que les azotates.

2. Quelques parcelles de chlorate, introduites dans de l'*acide sulfurique concentré,* dégagent des composés oxydés du chlore qui colorent le liquide en jaune et ont une odeur bien reconnaissable. Cette réaction n'est pas sans danger; on la fera dans un verre à pied largement ouvert pour éviter une explosion.

3. Une solution de chlorate, additionnée d'acide sulfurique, décolore, à l'ébullition, le *sulfate d'indigo.* Cette décoloration a lieu immédiatement et à froid si, à la solution de

Digitized by Google

chlorate et d'indigo, on ajoute de l'acide sulfurique étendu et, peu à peu, du sulfite de sodium.

56. — Chlorure de potassium.

En calcinant du chlorate, on pourrait obtenir du chlorure de potassium, ainsi que nous l'avons vu au n° 14. On peut encore obtenir ce sel par l'action, non du chlore, mais de l'acide chlorhydrique sur la potasse caustique ou sur le carbonate de potassium.

On s'exercera à saturer une solution étendue de carbonate par de l'acide chlorhydrique étendu au dixième.

C'est d'ailleurs un corps qu'on n'a pas souvent à préparer, le commerce le fournissant à très-bon compte et en abondance.

57. — Réactions caractéristiques des chlorures.

1. Les chlorures sont *solubles* sauf le chlorure d'argent, le chlorure mercureux et le chlorure de plomb.

2. Les chlorures mélangés de *peroxyde de manganèse* et *d'acide sulfurique* donnent lieu, à chaud, à un dégagement de chlore.

3. Les chlorures traités par l'*acide sulfurique concentré* seul dégagent un gaz acide (HCl) répandant des fumées blanches à l'air, surtout à l'approche d'une baguette humectée d'ammoniaque.

Quand on fait usage de *solutions* de chlo-

Digitized by Google

rure, ces deux réactions, 2 et 3, ne marchent bien que si les solutions sont assez concentrées.

4. Le *nitrate d'argent* détermine dans les solutions de chlorure un précipité blanc, caillebotté de AgCl, soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide nitrique, soluble aussi dans le cyanure de potassium. Exposé à la lumière, ce précipité devient violet, puis noir.

58. — Bromure de potassium.

Si on neutralise une solution chaude et concentrée de potasse caustique par du brome, on obtient du bromate et du bromure. Dans cette opération, on s'aperçoit vite que la neutralisation est complète, par la coloration brune qu'un excès de brome communique de suite à la liqueur; une ou deux gouttes de solution alcaline feront disparaître cette coloration, s'il y a lieu.

On évaporera la solution à sec, puis on chauffera le tout, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à la température rouge, afin de transformer le bromate en bromure. En reprenant la masse par l'eau bouillante et concentrant la solution, on peut obtenir, par refroidissement, des cristaux cubiques de bromure de potassium.

Ce bromure est soluble : 155 parties dans 100 parties d'eau à 20°.

Digitized by Google

59. — Caractères des bromures.

1. L'*eau de chlore,* ajoutée peu à peu, colore en jaune rougeâtre les solutions de bromures; cette coloration est enlevée au liquide par le sulfure de carbone.

2. En chauffant dans un tube d'essai, un bromure mélangé de *peroxyde de manganèse* avec de l'*acide sulfurique,* il y a production de vapeurs rouge foncé de brome.

3. Le *nitrate d'argent* y produit un précipité blanc-jaunâtre, noircissant à la lumière, insoluble dans l'acide nitrique et moins soluble que le chlorure d'argent dans l'ammoniaque, soluble dans le cyanure de potassium et l'hyposulfite ou thiosulfate de sodium.

60. — Iodure de potassium.

L'iodure se prépare tout-à-fait comme le bromure; en saturant la potasse caustique par l'iode, on obtient de l'iodure et de l'iodate qu'une calcination transforme en iodure. Cette transformation peut aussi être obtenue en faisant passer un courant réducteur de H_2S à travers la solution d'iodate.

61. — Réactions caractéristiques des iodures.

1. En versant un peu d'*acide nitrique*, il se forme un précipité d'iode; il se dégage des vapeurs rutilantes si la solution est concentrée.

Si la liqueur est fort étendue et qu'on y ajoute d'abord un peu d'*eau d'amidon,* l'addi-

Digitized by Google

tion d'*acide nitrique* donnera de suite la coloration bleue caractéristique de la combinaison de l'iode avec l'amidon.

Si la liqueur tenant l'iode libre est agitée avec un peu de *chloroforme* ou de *sulfure de carbone,* ces corps lui enlèvent l'iode et se colorent en *violet,* tandis que la liqueur se décolore.

2. Les iodures solubles donnent avec le *nitrate d'argent* un précipité jaune d'iodure d'argent, noircissant à la lumière, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans le cyanure de potassium et dans l'hyposulfite de sodium.

62. — Pentasulfure de potassium. Foie de soufre.

Si l'on fait chauffer au rouge, en vase clos, un mélange de potasse caustique et de soufre en excès, on obtient une masse rouge-brun foncé, appelée *foie de soufre,* qui contient du pentasulfure et du sulfate de potassium.

Si la température de calcination a été trop faible, le pentasulfure est accompagné, non de sulfate, mais d'hyposulfite ($K_2S_2O_3$).

L'opération se fera dans un creuset muni d'un couvercle, bien luté à l'argile, et l'on chauffera au rouge franc dans un four à réverbère.

63. — Polysulfure de potassium.

En faisant bouillir du soufre en fleurs avec une solution concentrée de potasse caustique

Digitized by Google

ou de carbonate de potassium, on obtiendra une solution plus ou moins fortement colorée par du polysulfure. Si l'ébullition est suffisamment prolongée et si le soufre est en excès, la solution sera rouge brun et contiendra du pentasulfure de potassium.

64. — Monosulfure de potassium.

On fera passer un courant d'acide sulfhydrique, à saturation, à travers une solution de potasse caustique et l'on obtiendra de l'hydrosulfure de potassium, d'après la formule :

$$KHO+H_2S=KHS+H_2O.$$

Le monosulfure se produirait d'après la formule :

$$2KHO+H_2S=K_2S+2H_2O.$$

On peut facilement l'obtenir en prenant une solution de potasse caustique, la divisant en deux parties égales, dont l'une est saturée d'abord complètement d'acide sulfhydrique, puis on y ajoute l'autre partie et on mélange parfaitement. On a ainsi une solution limpide de monosulfure de potassium. Souvent la présence d'une trace de fer donne à cette solution une teinte verdâtre.

62. — Réactions caractéristiques des sulfures.

1. Précipitation en noir par l'*acétate de plomb* et par le *nitrate d'argent;* une goutte de la liqueur, déposée sur une *lame d'argent* bien décapée, y forme une tache noire.

Digitized by Google

2. La solution additionnée d'un acide dégage de l'acide sulfhydrique, reconnaissable à son odeur, ou à son action sur du *papier* imprégné d'*acétate de plomb*.

Si l'on a affaire à un polysulfure, en même temps que l'acide sulfhydrique se dégage, il y a dépôt de soufre.

3. Le sulfure soluble additionné de *nitroprussiate de soude* donne lieu à une belle coloration violet-rouge. Cette réaction est très sensible; quelques gouttes de sulfure dans un verre d'eau donnent lieu à une coloration marquée si on y ajoute quelques gouttes de nitroprussiate.

4. Les sulfures insolubles, fondus avec de la potasse caustique, donnent lieu à des sulfures alcalins solubles, reconnaissables comme il vient d'être dit.

5. Chauffés dans un tube ouvert aux deux extrémités, les sulfures insolubles donnent lieu à de l'anhydride sulfureux reconnaissable à son odeur.

66. — Sulfite et bisulfite de potassium.

On prendra une solution de potasse caustique ou de carbonate de potassium, que l'on divisera en deux parties égales; on placera une de ces parties dans un flacon de Woolf et on y fera passer un excès d'anhydride sulfu-

Digitized by Google

reux. Le produit obtenu sera du bisulfite de potassium.

$$K_2CO_3+2SO_2+H_2O=2KHSO_3+CO_2$$

Si l'on ajoute alors la partie de la solution tenue en réserve, on aura du sulfite neutre, d'après la formule :

$$2KHSO_3+K_2CO_3=2K_2SO_3+H_2O+CO_2$$

67. — Caractères principaux des sulfites.

1. Les *acides minéraux* en dégagent de l'anhydride sulfureux, sans dépôt de soufre. Cet anhydride sulfureux est reconnaissable à son odeur et à ce qu'il rougit puis *blanchit* un papier bleu de tournesol.

Si l'on agit sur une solution, l'effervescence de SO_2 ne se remarque que si la solution est concentrée, car ce gaz SO_2 est fort soluble.

Les hyposulfites donnent *en outre* un dépôt de soufre.

2. Le *chlorure de baryum* donne avec les sulfites solubles un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique; il n'y a effervescence de SO_2 que s'il n'y a que peu d'eau.

3. L'*acide sulfhydrique* donne avec les sulfites solubles un précipité de soufre.

4. Le *permanganate de potassium* est réduit et *décoloré*.

5. Un sulfite ajouté dans un appareil qui produit de l'hydrogène pur par l'action de l'acide chlorhydrique et du zinc, donne lieu à

Digitized by Google

un dégagement d'hydrogène sulfuré, facilement reconnaissable à son action sur les sels de plomb.

68. — Sulfate de potassium.

En faisant réagir l'acide sulfurique dilué sur le carbonate, on obtient du sulfate de potassium, avec une vive effervescence d'anhydride carbonique.

$$K_2CO_3+H_2SO_4=K_2SO_4+H_2O+CO_2$$

Le carbonate alcalin sera dissous par 10 parties d'eau dans une capsule en porcelaine et l'on fera bouillir; on ajoutera alors soit un peu de teinture de tournesol soit un peu de solution alcoolique d'aurine (acide rosolique) puis on saturera en versant, *par petites portions,* de l'acide sulfurique dilué (1 vol. acide, 20 vol. eau) contenu dans une burette graduée et l'on continuera, en faisant bouillir, jusqu'à ce que la teinture de tournesol vire au rouge, ou que la coloration rouge de l'acide rosolique ait viré au jaune, ce qui indique que la neutralisation est complète.

Dès lors, on a une solution neutre de sulfate, qu'on peut faire évaporer et cristalliser.

On comprend que si le *titre* de l'acide sulfurique dilué est connu, la détermination du volume de l'acide employé à neutraliser un poids déterminé de *potasse* peut servir à doser la quantité de carbonate de potassium pur que

Digitized by Google

la dite potasse contient. C'est ainsi que l'on opère pour les essais *alcalimétriques* ou *acidimétriques*.

Dans l'industrie, le sulfate de potassium ne se prépare pas de cette manière, mais on l'obtient en traitant les résidus de la fabrication de l'acide nitrique (voir n° 40) ou bien en faisant réagir l'acide sulfurique sur du chlorure de potassium que les mines de Stassfurt produisent abondamment.

69. — Réactions caractéristiques des sulfates.

1. L'addition du *chlorure de baryum* détermine dans les solutions des sulfates un précipité blanc et lourd de sulfate de baryum, insoluble dans les acides chlorhydrique et azotique dilués.

2. L'*acétate de plomb* y donne un précipité blanc et lourd de sulfate de plomb, insoluble dans l'acide nitrique étendu, mais soluble dans les acides nitrique ou chlorhydrique bouillant Ce précipité blanc de sulfate de plomb est soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

70. — Nitrate de potassium.

On pourrait préparer le nitrate de potassium au moyen de l'acide nitrique réagissant sur le carbonate ou l'oxyde de potassium, d'une manière analogue à ce que nous venons de voir pour le carbonate; mais nous allons

Digitized by Google

le préparer en utilisant le chlorure de potassium et le nitrate de sodium que le commerce fournit en abondance.

On prendra des quantités de ces corps correspondantes à la réaction exprimée par la formule

$$KCl + NaAzO_3 = KAzO_3 + NaCl$$

et pour séparer le nitrate de potassium du chlorure de sodium, on traitera le mélange des sels par une quantité d'eau un peu plus que suffisante pour réaliser à l'ébullition la dissolution du nitrate de potassium à obtenir. On chauffe jusqu'à l'ébullition; la double décomposition s'opère en vertu de la grande différence de solubilité à chaud du nitrate de potassium et du chlorure de sodium. — On sait, en effet, que le chlorure de sodium n'est presque pas plus soluble à chaud qu'à froid; il reste donc à peu près indissous et on le sépare du liquide; puis on laisse refroidir et on obtient en agitant, de petits cristaux de nitrate de potassium à peu près pur. — Pour l'épurer complétement de chlorure, on pourrait le laver avec une solution saturée de nitrate de potassium.

Données numériques. Cent parties d'eau

à 0°	dissolvent	13,3	parties	de nitrate	de potassium,
à 12°	»	23,0	»	»	»
à 18°	»	29,4	»	»	»
à 100°	»	246,0	»	»	»
à 116° (ébullition)		335,0	»	»	»

Digitized by Google

Cent parties d'eau

à 0° dissolvent 36,0 parties de chlorure de sodium,
à 100° » 40,0 » » »
à 108° (ébullition) 40,2 » » »

Expériences. Fusion et décomposition du nitrate par la chaleur; décomposition du nitrate fondu et chaud par un petit fragment de S ou de charbon; enflammer un mélange en poudre fine de salpêtre avec 1/3 de charbon et id. de salpêtre avec 1/3 de soufre; enflammer un mélange en poudre fine de 6 parties salpêtre, 1 de soufre et 1 de charbon de bois : opérer sur de petites quantités, car ce sont les éléments de la poudre à tirer.

71. — Caractères distinctifs des nitrates.

1. Ils sont tous *solubles* dans l'eau; tous *fusent* quand on les projette sur du charbon incandescent.

2. L'*acide sulfurique concentré, mêlé de limaille de cuivre* et de nitrate, laisse dégager des vapeurs rutilantes.

3. Le *permanganate alcalin* n'est pas décoloré.

4. Un cristal de *sulfate ferreux* broyé avec de l'acide sulfurique concentré et additionné de quelques gouttes de la solution d'un nitrate donne une coloration rose brun ou rougeâtre.

5. La solution d'un nitrate, additionnée d'acide sulfurique, décolore la solution de *sulfate d'indigo* quand on fait bouillir.

72. — Caractères distinctifs des sels de potassium.

1. Sels généralement *solubles* dans l'eau, solution *incolore,* sauf quand l'acide est coloré (chromate, manganate).

Digitized by Google

2. Sels *fixes,* communiquent une teinte *violette* à la flamme.

Les raies du potassium sont très-distinctes au spectroscope.

3. L'*acide sulfhydrique*, le *sulfhydrate d'ammoniaque,* la *potasse,* l'*ammoniaque* et les *carbonates alcalins* ne précipitent pas les solutions de potassium.

4. Le *perchlorure de platine* ajouté à une solution *concentrée* et neutre de sel de potassium y détermine un précipité jaune et cristallin de chloroplatinate de potassium, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool éthéré. Une addition d'un peu d'alcool facilite la précipitation.

5. Une solution neutre ou alcaline de sel de potassium un peu concentrée, additionnée d'un excès d'*acide tartrique* en solution fraîche et concentrée, laisse déposer un précipité blanc de tartrate monopotassique $C_4H_5KO_6$, *crême de tartre,* qui n'apparaît pas toujours immédiatement et qui est soluble dans beaucoup d'eau.

6. L'*acide perchlorique* donne, dans les solutions concentrées, un précipité blanc de perchlorate de potassium, insoluble dans l'alcool.

7. Avec les solutions concentrées, l'*acide hydrofluosilicique* donne un précipité gélatineux, opalin, à peine visible.

Digitized by Google

SODIUM.

Na=23. — Monovalent.

Le sel de sodium le plus abondant est le *chlorure de sodium,* que le commerce nous présente sous les noms de *sel gemme, sel marin* et *sel de cuisine.*

Des gisements importants de *nitrate de sodium* existent au Chili; c'est de là qu'on nous l'expédie sous les noms de *nitre cubique, salpêtre sodique* et *nitre du Chili.*

73. — Carbonate et bicarbonate de sodium.

Le commerce nous fournit aussi le *sel de soude,* carbonate de sodium, que l'industrie produit d'après le *procédé Leblanc,* c'est-à-dire en préparant d'abord du sulfate au moyen du chlorure de sodium, puis en transformant ce sulfate en carbonate par une calcination de ce sulfate mélangé de carbonate de calcium (craie) et de charbon.

Nous ne préparerons pas du carbonate de cette manière, parce que cette préparation réussit mal quand on n'opère que sur de petites quantités.

On peut préparer du bicarbonate de sodium en faisant passer, *sous pression* de 1 à 2 atmosphères, un courant d'anhydride carbonique dans une solution ammoniacale de chlorure de sodium.

$$AzH_4HO+NaCl+CO_2=AzH_4HCO_3+NaCl$$
$$=NaHCO_3+AzH_4Cl.$$

Digitized by Google

Cette préparation réussit assez bien en petit. On prendra comme appareil producteur d'anhydride carbonique et comme appareil laveur de ce gaz des bouteilles à champagne, qui peuvent résister à de fortes pressions. Une solution saturée de chlorure de sodium sera saturée de gaz ammoniac et cette solution ammoniacale sera mise dans un vase solide sous le courant de l'anhydride carbonique qui viendra y barboter. Un tube de dégagement partira de ce vase et plongera jusqu'au fond d'un tube fermé à la partie inférieure et rempli de mercure sur une hauteur d'un mètre. C'est par là que l'anhydride carbonique pourra sortir, dès que la solution sera saturée à la pression mesurée par cette colonne de mercure.

L'appareil est représenté par la fig. XVIII, pl. F.

Le bicarbonate de sodium, assez peu soluble, se dépose dans la solution ammoniacale; on le recueille, on le lave et on le laisse sécher. On peut le chauffer pour le transformer en carbonate.

C'est d'une manière analogue que, dans l'industrie, on obtient le carbonate de soude par le *procédé* dit *à l'ammoniaque,* appelé aussi *procédé Schloesing* ou *procédé Solvay.*

Comme on le voit, dans ce procédé le carbonate s'obtient directement du chlorure de

Digitized by Google

sodium, l'ammoniaque ne servant que d'intermédiaire pour passer l'anhydride carbonique au chlorure de sodium en se transformant elle-même en chlorhydrate d'ammoniaque.

— Le bicarbonate de sodium peut aussi s'obtenir, et plus facilement, en saturant d'anhydride carbonique une solution concentrée de carbonate de sodium; c'est même le moyen le plus habituellement employé. On peut rapprocher cette préparation de celle du bisulfite de potassium (n° 66).

Les diverses préparations de sels de sodium peuvent d'ailleurs se faire comme celles des composés correspondants du potassium.

74. — CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SODIUM.

1. Sels *incolores* et *solubles,* comme les sels de potassium; *fixes,* donnant à la flamme une *coloration jaune* caractéristique; spécialement reconnaissables au spectroscope.

2. En général, les divers réactifs ne produisent aucun précipité avec les sels de sodium.

3. Le *méta-antimoniate de potasse* produit, dans les solutions concentrées, un précipité blanc, cristallin; mais, pour que ce précipité soit caractéristique, il faut que la liqueur soit neutre et ne contienne que des sels alcalins.

4. Le *periodate de potassium* y produit aussi un précipité de periodate de sodium.

Digitized by Google

AMMONIUM.

Am.=AzH_4=18. — Monovalent.

On sait que, d'après la théorie de l'*ammonium,* les sels ammoniacaux sont analogues par leur constitution aux sels ordinaires, dont ils ne diffèrent que par la substitution à l'élément métallique, radical simple, d'un radical composé, AzH_4 nommé *ammonium.* Ainsi le chlorhydrate d'ammoniaque, AzH_3HCl, peut être considéré comme du *chlorure d'ammonium* $(AzH_4)Cl$, comparable à KCl.

Les sels d'ammonium sont de plus analogues aux sels de potassium et de sodium par leurs propriétés. La solution du gaz ammoniac AzH_3 dans l'eau, *ammoniaque liquide, alcali volatil,* AzH_4HO, est alcaline comme la potasse caustique, KHO.

Nous avons vu, n° 31, la préparation de l'ammoniaque gazeuse et, n° 32, la préparation de l'ammoniaque liquide.

75. — Chlorure d'ammonium ou chlorhydrate d'ammoniaque.

On préparera le chlorure d'ammonium et en saturant avec précaution, par l'acide chlorhydrique étendu, l'ammoniaque en solution; (mêmes précautions qu'au n° 68); on fait ensuite cristalliser.

Si l'on agit sur de l'ammoniaque impure,

Digitized by Google

telle que celle obtenue par la distillation des eaux ammoniacales du gaz de l'éclairage, le chlorure qu'on obtiendra sera impur. On pourrait purifier les cristaux par une sublimation.

76. — Nitrate ou azotate d'ammonium, nitrate ammonique, nitrate d'ammoniaque.

On saturera l'ammoniaque étendue par l'acide nitrique dilué (mêmes précautions qu'au n° 68).

Cette saturation se fera avec précaution, pour éviter les projections. Elle s'opère sans difficulté si l'on emploie des liquides dilués. La teinture de tournesol ou d'acide rosolique indiquera le terme de la saturation.

En faisant cristalliser, on obtient de beaux cristaux d'azotate, que nous avons utilisés au n° 38 et avec lesquels on peut obtenir un abaissement considérable de température en dissolvant rapidement 3 parties de sel dans 3 parties d'eau.

77. — Sulfhydrate d'ammonium, sulfhydrate ammonique ou sulfhydrate d'ammoniaque.

On fera passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique, H_2S, dans un flacon maintenu froid et rempli d'une solution d'ammoniaque étendue de deux et demie fois son volume d'eau.

$$AzH_4HO + H_2S = AzH_4HS + H_2O$$

Le produit est tout-à-fait incolore mais il se

Digitized by Google

décompose partiellement au contact de l'air et se colore en jaune par suite du soufre qu'il dissout (soufre provenant de la décomposition)

$$2AzH_4HS+O=(AzH_4)_2S_2+H_2O$$

en passant à l'état de bisulfure d'ammonium.

C'est cette solution que l'on emploie habituellement dans les laboratoires. Elle ne doit précipiter ni les sels de magnésium (excès d'ammoniaque), ni les sels de baryum (présence de sulfite ou de sulfate), ni les sels de calcium (présence de carbonate d'ammoniaque).

Parfois on opère comme il vient d'être dit, mais en prenant soin de diviser l'ammoniaque en deux parties égales, dont on ne sature qu'une seule au moyen de l'hydrogène sulfuré; on obtient ainsi l'hydrosulfure dont il vient d'être parlé. En y ajoutant l'autre partie tenue en réserve, on a la réaction :

$$AzH_4HS+AzH_4HO=(AzH_4)_2S+H_2O$$

c'est-à-dire le monosulfure d'ammonium.

Comparez avec la préparation du sulfure de potassium, n° 64.

Expériences. Faire les réactions avec les divers sels métalliques.

78. — Sulfate d'ammonium, sulfate d'ammoniaque.

On saturera de l'acide sulfurique dilué (1 vol. acide, 10 vol. eau) par de l'ammoniaque gazeuse, dégagée des eaux ammoniacales du gaz de l'éclairage chauffées avec de la chaux

Digitized by Google

éteinte. On reconnaît la fin de la réaction au moyen du papier de tournesol ou d'aurine. On fera ensuite cristalliser. C'est le mode utilisé dans l'industrie ; on remarquera qu'en faisant bouillir une solution neutre de sulfate il y a dissociation partielle, de l'ammoniaque se dégage et le liquide redevient acide.

79. — Sesquicarbonate d'ammoniaque.

Ce sel, que l'on trouve plus ou moins pur dans le commerce sous le nom de *carbonate d'ammoniaque,* s'obtient par la sublimation d'un mélange bien sec de chlorure d'ammonium (sel ammoniac) et de carbonate de calcium (craie).

$$6AzH_4Cl + 3CaCO_3 = (AzH_4)_4H_2C_3O_9 + 2AzH_3 + 3CaCl_2$$

On peut, en petit, opérer cette sublimation dans un appareil formé de deux capsules de porcelaine : une plus petite, tenant le mélange à sublimer, une plus grande posée sur la première et remplie d'eau maintenue froide, pour recevoir à l'extérieur le dépôt de carbonate sublimé. Ce sesquicarbonate ainsi obtenu, *tricarbonate tétraammonique dihydrique,* renferme les éléments du *monocarbonate monoammonique* et du *monocarbonate diammonique.*

$$Am_4H_2C_3O_9 = 2AmHCO_3 + Am_2CO_3$$

On peut l'obtenir aussi en partant du carbonate du commerce, que l'on dissout dans

Digitized by Google

une solution concentrée d'ammoniaque. Par cristallisation, on obtient ainsi de beaux cristaux de sesquicarbonate, qui s'altèrent assez vite à l'air en perdant de l'ammoniaque et de l'anhydride carbonique.

80. — Caractères distinctifs des sels d'ammonium.

1. Sels *incolores* et *solubles* comme les sels de potassium et de sodium. Généralement *volatils,* avec ou sans décomposition, si l'on chauffe sur une feuille de platine ou sur un charbon à la flamme du chalumeau.

2. Si l'on ajoute de la *potasse caustique,* un *lait de chaux* ou un *lait de magnésie* à une solution d'un sel d'ammoniaque et qu'on chauffe, il y a production d'ammoniaque, reconnaissable à l'odeur et aux fumées blanches qui apparaissent à l'approche d'une baguette mouillée d'acide chlorhydrique.

3. Les réactions des sels ammoniques sont à très peu près les mêmes que les réactions des sels potassiques. L'*acide tartrique,* le *perchlorure de platine* donnent des précipités de bitartrate d'ammoniaque ou de chloro-platinate d'ammoniaque, dans les mêmes conditions qu'avec les sels de potassium (solutions concentrées ou additionnées d'alcool).

4. Avec le *réactif de Nessler* (iodure mercurico-potassique) quelques gouttes d'un sel

Digitized by Google

ammonique versées dans de l'eau distillée produisent de suite un précipité brun rouge.

BARYUM.

Ba=137. — Bivalent.

Le minéral le plus commun du baryum est la *barytine* $BaSO_4$. Puis vient la *withérite,* $BaCO_3$. Ce sont ces minéraux qui forment le point de départ pour les préparations de baryum.

81. — Sulfure de baryum.

Si nous mélangeons du sulfate de baryum naturel bien broyé, ou du sulfate artificiel, avec du poussier de charbon de bois ou avec de la fécule, et que ce mélange, introduit dans un creuset brasqué fermé, soit chauffé au rouge intense dans un four à réverbère, on obtiendra la réduction du sulfate en sulfure

$$BaSO_4+4C=BaS+4CO.$$

On peut aussi, si la température est plus basse, avoir la réaction :

$$2BaSO_4+7C=BaS_2+BaO+7CO$$

de sorte que le produit de la calcination peut contenir du sulfure, du polysulfure et de l'oxyde de baryum.

En traitant le produit de cette calcination par l'eau bouillante, on dissout le sulfure en le décomposant :

$$2BaS+2H_2O=BaH_2S_2+BaH_2O_2$$

Digitized by Google

Il se forme de l'hydroxyde et du sulfhydrate de baryum.

La solution mixte ainsi produite peut être neutralisée par les acides et donner lieu à différents composés de baryum.

82. — Chlorure de baryum.

On pourrait préparer de la sorte le chlorure de baryum. On peut aussi prendre le résidu sec de la calcination, c'est-à-dire du sulfure de baryum mêlé de charbon de bois, et le traiter par de l'acide chlorhydrique étendu. Il se produit du chlorure de baryum avec un dégagement de H_2S. On fera alors bouillir jusqu'à cessation d'odeur. En filtrant le tout, on sépare le charbon et on a une solution qui, évaporée, donne des cristaux de $BaCl_2+2aq$, que l'on utilise fréquemment comme réactif dans les laboratoires. Ce sel est soluble dans l'eau (moins dans l'eau chargée de HCl que dans l'eau pure).

83. — Carbonate de baryum.

La double décomposition d'une solution de chlorure de baryum par un carbonate soluble (ammonique, sodique ou potassique) donne lieu à un précipité de carbonate de baryum; on filtre, lave et sèche ce précipité, dont la formule est $BaCO_3$. Le carbonate, après lavage, peut être dissout dans de l'eau chargée d'anhydride carbonique; il se forme ainsi du bicar-

Digitized by Google

bonate, d'une manière analogue à ce que nous verrons au n° 88.

84. — Oxyde de baryum. — Hydroxyde de baryum. — Eau de baryte.

En prenant du carbonate préparé comme il vient d'être dit, ou bien de la withérite, et en calcinant au rouge intense, on obtient de l'oxyde de baryum. L'opération marche mieux si l'on a pris la précaution de mélanger du charbon au carbonate.

$$BaCO_3+C=BaO+2CO$$

Si l'on traite le résidu de la calcination par de l'eau, l'oxyde s'y dissout en se transformant en hydroxyde de baryum

$$BaO+H_2O=BaH_2O_2$$

qui est soluble et qu'on peut obtenir cristallisé BaH_2O_2+8 aq.

C'est la solution dans l'eau de cet hydroxyde qui porte le nom d'*eau de baryte*.

— On peut aussi obtenir l'oxyde de baryum par la calcination au rouge vif du nitrate de baryum.

85. — Nitrate de baryum.

On peut le préparer en traitant le résidu de la calcination du sulfate mélangé de charbon (n° 81) par de l'acide nitrique dilué. On le préparera plus facilement en dissolvant dans ce même acide dilué du carbonate de baryum naturel (withérite) ou artificiel.

Digitized by Google

La solution claire de nitrate, étant mise à évaporer, fournit des cristaux octaédriques de nitrate de baryum $Ba(AzO_3)_2$. Ce nitrate est peu soluble dans l'eau froide (1 p. exige 12 p. d'eau à 15°); plus soluble dans l'eau bouillante (1 p. exige 3 p. d'eau à 101°); insoluble dans l'alcool et dans l'acide nitrique concentré.

86. — Caractères distinctifs des sels de baryum. Ces solutions présentent beaucoup d'analogies avec les solutions de calcium.

Elles sont incolores et ne précipitent ni par l'*hydrogène sulfuré* ni par le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

1. Le caractère le plus saillant consiste dans ce que l'*acide sulfurique* et les solutions, même extrêmement diluées, de *sulfates* donnent un précipité blanc de $BaSO_4$, insoluble dans les acides dilués. Ainsi, la solution de sulfate de calcium précipite les solutions de baryum.

2. L'*oxalate d'ammoniaque* donne un précipité blanc, pulvérulent, insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'acide acétique, l'acide oxalique et les acides minéraux.

Ce réactif ne donne lieu à aucun précipité dans les solutions fort étendues.

3. Le *chromate de potassium* y donne un précipité jaune de chromate de baryum, $BaCrO_4$, presqu'insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique.

Digitized by Google

L'*acide hydrofluosilicique* donne avec les solutions, même acides, de baryum un précipité blanc, gélatineux, de fluosilicate de baryum, $BaSiFl_6$.

5. Les sels de baryum chauffés au rouge intense donnent à la flamme une *coloration vert jaunâtre.*

CALCIUM.

Ca=40. — Bivalent.

C'est spécialement sous forme de *carbonate de calcium* que ce métal se présente dans la nature.

Le *calcaire,* le *marbre,* la *craie* ne sont que du carbonate de calcium et le marbre blanc est du carbonate à peu près pur. C'est lui que nous allons prendre comme point de départ pour obtenir les divers composés calciques.

Le *gypse* est aussi un minéral important à base de calcium.

87. — Oxyde de calcium, chaux vive. — Hydroxyde de calcium, chaux éteinte. — Eau de chaux, lait de chaux.

En calcinant du marbre blanc dans un creuset chauffé au rouge vif dans un four à réverbère, on obtient la *chaux vive* ou *oxyde de calcium.*

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

Digitized by Google.

Si après le refroidissement, on *éteint* cette chaux vive en projetant sur elle des gouttes d'eau à diverses reprises, la chaux s'échauffe, foisonne et tombe en poussière; cette poudre blanche est de la *chaux éteinte* ou *hydroxyde de calcium,* CaH_2O_2.

En délayant cette chaux éteinte dans de l'eau, de manière à en faire une bouillie claire, on obtient ce que l'on appelle un *lait de chaux.*

En laissant reposer ce lait de chaux, la plus grande partie de l'hydroxyde se dépose; le liquide clair qui surnage constitue l'*eau de chaux,* c'est à dire une solution de chaux dans l'eau. L'oxyde de calcium n'est d'ailleurs que fort peu soluble.

Données numériques. — Une partie d'oxyde de calcium exige 778 parties d'eau froide ou 1270 parties d'eau bouillante pour se dissoudre.

88. — Carbonate de calcium. — Bicarbonate de calcium ou bicarbonate monocalcique dihydrique.

L'eau de chaux est précipitée par un courant d'anhydride carbonique et le précipité est du carbonate de calcium, $CaCO_3$.

Si on continue à faire passer le courant de CO_2 en excès, le précipité disparait en se dissolvant sous forme de $CaH_2(CO_3)_2$.

Cette solution soumise à l'ébullition précipite de nouveau, avec dégagement de CO_2

$$CaH_2(CO_3)_2 = CaCO_3 + H_2O + CO_2$$

Digitized by Google

Ce précipité de carbonate s'attache plus ou moins aux parois du vase. Cette réaction explique la formation des incrustations dans les vases où l'on fait bouillir de l'eau contenant du bicarbonate de calcium.

Données numériques. — L'eau chaude dissout 0,0002 et l'eau froide seulement 0,00002 de carbonate de calcium récemment précipité ; l'eau saturée à 10° d'anhydride carbonique en dissout 0,0009 de son poids.

89. — Chlorure de calcium. — Chlorate de calcium.

Nous avons vu (page 38) l'action du chlore sur la chaux, c'est à dire la formation des *chlorures décolorants, chlorures de chaux.*

$$2Ca(HO)_2 + Cl_4 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

Mais si, au lieu d'éviter toute élévation de température, ainsi que cela est dit page 39, on laisse le vase s'échauffer jusque vers 45 à 50° et que le chlore soit en excès, alors l'hypochlorite formé se dédouble en chlorate et en chlorure.

$$3Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2CaCl_2$$

On agira sur un lait de chaux formé de 1 partie de chaux éteinte pour 2 parties d'eau. La fin de la réaction est généralement marquée par la coloration violette, déjà renseignée lors de la préparation du chlorate de potassium et occasionnée par une trace de manganèse apporté par le chlore ou contenu dans la chaux. Le contenu du vase est laissé en repos ; on

Digitized by Google

décante la solution claire de *chlorate de calcium,* qu'on peut concentrer ou utiliser pour préparer du chlorate de potassium par double décomposition avec une solution concentrée de chlorure de potassium. Le refroidissement donnera une cristallisation de chlorate de potassium.

— Le chlorure de calcium a aussi été obtenu en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur le carbonate de calcium (Voir préparation de l'anhydride carbonique n° 50).

90. — Sulfate de calcium.

Ce sel se rencontre dans les eaux dites *séléniteuses,* dans le *gypse, sélénite,* ou *pierre à plâtre,* qui est un sulfate de calcium hydraté, et dans l'*anhydrite* qui est le sulfate anhydre.

En faisant réagir l'acide sulfurique sur du calcaire, on obtient du sulfate de calcium avec dégagement de CO_2, mais ce sulfate étant très peu soluble, l'opération languit bientôt, moins toutefois si l'on ajoute un peu d'acide chlorhydrique; aussi, n'emploie-t-on jamais l'acide sulfurique pour la préparation de l'anhydride carbonique.

— On pourrait encore facilement obtenir le sulfate de calcium par double décomposition d'une solution de calcium par une de sulfate de sodium.

Données numériques. — Le sulfate de calcium est soluble dans

Digitized by Google

400 parties d'eau froide et dans 500 parties d'eau bouillante ; il est à peu près insoluble dans l'eau bouillante sous la pression de trois à quatre atmosphères.

Expériences. Chauffer du gypse dans un tube d'essai ; recueillir l'eau. Action de l'eau sur le gypse déshydraté ou *plâtre*.

91. — Sulfure de calcium.

En chauffant au rouge, dans un four à réverbère, un creuset rempli d'un mélange de sulfate de calcium et de charbon de bois, on obtient du sulfure de calcium.

En chauffant à l'ébullition un lait de chaux additionné de fleur de soufre, on obtient un polysulfure coloré (v. n° 64).

92. — Phosphates de calcium.

Nous avons vu que les os étaient spécialement composés de phosphate de calcium (n° 42). On rencontre de plus ce sel sous forme d'*apatite,* de *phosphorite,* de *coprolithes,* etc.

C'est en traitant ces matériaux au moyen de l'acide sulfurique à 50°B^{é}, en quantité calculée, que l'on prépare le phosphate monocalcique $Ca(H_2PhO_4)_2$, sel soluble qui forme la base des engrais désignés en agriculture sous le nom de *superphosphates.*

(Dans ces superphosphates, le sulfate de calcium qui se forme pendant la réaction, reste mélangé au phosphate.)

— On peut obtenir l'orthophosphate tricalcique en dissolvant le phosphate des os dans de l'acide chlorhydrique, puis en précipitant cette

Digitized by Google

liqueur par de l'ammoniaque. On obtient un précipité blanc de phosphate tricalcique, que l'on peut séparer par filtration, laver et sécher.

93. — Caractères distinctifs des sels de calcium.

1. Les solutions de ces sels ne précipitent ni par l'*acide sulfhydrique* ni par le *sulfhydrate d'ammoniaque*.

2. Dans les solutions concentrées, la *potasse* et la *soude caustiques* donnent un précipité blanc; l'*ammoniaque* n'y produit aucun précipité.

3. Les *carbonates de potassium, de sodium* et *d'ammonium* y produisent un précipité blanc, insoluble dans un excès de précipitant.

4. L'*acide sulfurique* étendu ou un *sulfate soluble* y fait naître un précipité volumineux, blanc, de sulfate de calcium, sauf dans les liqueurs très étendues.

5. L'*oxalate d'ammoniaque* produit dans les liqueurs neutres, ou acidulées avec de l'acide acétique, un précipité d'oxalate de calcium, insoluble dans l'ammoniaque, mais soluble dans les acides chlorhydrique et azotique étendus.

MAGNÉSIUM.

Mg=24. — Bivalent.

Outre divers silicates de magnésium (*talc, stéatite, serpentine,* etc.), le principal com-

Digitized by Google

posé naturel du magnésium est la *dolomie,* carbonate double de magnésium et de calcium. La *giobertite*, $MgCO_3$, est beaucoup plus rare. A Stassfurt, on rencontre la *carnallite,* chlorure double de potassium et de magnésium, qui, depuis quelques années, a acquis une importance considérable. Le sulfate de magnésium se rencontre aussi dans le même gisement, et il existe dans les eaux de diverses sources et dans celles de la mer, d'où on peut le retirer par évaporation des eaux-mères qui ont déjà laissé cristalliser le sel marin.

Le commerce fournit abondamment le sulfate de magnésium cristallisé ($MgSO_4+7$ aq.) que nous prendrons pour point de départ des quelques composés de magnésium que nous allons préparer.

94. — Hydrocarbonate de magnésium, magnésie blanche. — Oxyde de magnésium, magnésie.

Si on prend une solution saturée et bouillante de sulfate de magnésium et qu'on la précipite par du carbonate de sodium en excès, on obtient un précipité blanc en même temps qu'il se dégage de l'anhydride carbonique.

Suivant les circonstances de la préparation, la composition du précipité varie, mais on peut la rapporter à celle d'un *hydrocarbonate basique de magnésium :* c'est ce précipité, lavé et séché, que l'on trouve chez les droguistes

Digitized by Google

sous le nom de *magnésie blanche,* et que l'on peut utiliser pour la préparation des divers composés solubles du magnésium. On l'emploie aussi comme médicament.

En chauffant au rouge cette magnésie blanche on obtient, par le départ du gaz anhydride carbonique et de l'eau, un résidu blanc d'*oxyde de magnésium*, MgO ou *magnésie calcinée.*

95. — Chlorure de magnésium.

En saturant de l'eau acidulée d'acide chlorhydrique par de la magnésie blanche, on obtient une solution de chlorure de magnésium qui, mise à cristalliser, fournit des cristaux $MgCl_2+6$ aq. Ce chlorure hydraté se décompose par la chaleur avec formation d'acide chlorhydrique

$$MgCl_2+H_2O=MgO+2HCl$$

Pour obtenir le chlorure anhydre, on doit partir d'un chlorure double de magnésium et d'ammonium obtenu en laissant cristalliser une solution de chlorure de magnésium additionnée d'une quantité correspondante de chlorhydrate d'ammoniaque. Le sel double obtenu, on le chauffe au rouge; la décomposition a lieu; le chlorhydrate d'ammoniaque se sublime et il reste un résidu fusible, incolore et nacré, de chlorure de magnésium anhydre.

96. — Phosphate ammoniaco-magnésien. — Pyrophosphate de magnésium.

Si, à une solution de sulfate de magnésium,

Digitized by Google

on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, on a ainsi une solution *(mixture magnésienne)* qui précipite quand on y ajoute une solution de phosphate ordinaire de sodium. Le précipité est blanc et grenu, insoluble : c'est du *phosphate ammoniaco-magnésien,* $2AzH_3HMgPhO_4$. Cette réaction est utilisée comme caractéristique.

Le phosphate double ci-dessus étant chauffé au rouge se décompose :

$$2AzH_3HMgPhO_4 = 2AzH_3 + H_2O + Mg_2Ph_2O_7$$

le résidu est du *pyrophosphate de magnésium.*

97. — Caractères distinctifs des sels de magnésium.

1. Les solutions de magnésium sont incolores, de saveur amère. Elles ne sont précipitées ni par l'*acide sulfhydrique,* ni par le *sulfhydrate d'ammoniaque,* ni par les *sulfates solubles.*

2. La *potasse* et la *soude caustiques* précipitent les solutions de magnésium en blanc.

3. L'*ammoniaque* et le *carbonate d'ammoniaque* ne précipitent que la moitié de la magnésie; l'autre moitié reste soluble sous forme de sel double.

Si l'on ajoute suffisamment de chlorhydrate d'ammoniaque à la solution magnésienne, l'ammoniaque ni le carbonate d'ammoniaque *ne la précipitent plus.*

Digitized by Google

4. Le *carbonate de sodium* produit dans les solutions de magnésium un précipité partiel blanc d'hydrocarbonate.

5. Les solutions de magnésium, additionnées de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque précipitent par la solution de *phosphate ordinaire de sodium* ou d'*ammonium*.

6. Les composés magnésiques, chauffés au chalumeau après avoir été humectés d'*azotate de cobalt*, donnent une masse colorée en rose.

ZINC.

Zn=65. — Bivalent.

Le zinc se présente dans la nature sous forme de *blende*, ZnS, de *smithsonite*, $ZnCO_3$, de *calamine*, $SiO_2(ZnO)_2H_2O$, silicate de zinc hydraté et de *willémite*, $(ZnO)_2SiO_2$, ou silicate anhydre. Ce sont là les principaux minerais dont on extrait le zinc.

Nous prendrons la *blende* comme point de départ pour la préparation de quelques composés zinciques.

98. — Oxyde de zinc, blanc de zinc.

En prenant de la blende broyée finement et la chauffant au rouge vif dans un têt à griller, en prenant la précaution de remuer la masse afin de faciliter l'action de l'oxygène de l'air, il se forme de l'anhydride sulfureux et, si l'on

Digitized by Google

a chauffé assez fort, il ne reste pour résidu que de l'*oxyde de zinc,* ZnO.

— On peut aussi obtenir l'oxyde de zinc en brûlant à l'air du zinc maintenu dans un creuset chauffé au rouge blanc; l'oxyde ainsi formé, assez léger pour voltiger dans l'air, constitue ce que les anciens appelaient *lana philosophica;* ce n'est autre chose que ce que le commerce nous fournit sous le nom de *blanc de zinc.* Si l'on chauffe cet oxyde, il devient jaune à chaud et redevient blanc par le refroidissement.

Cet oxyde peut être dissous par divers acides et donner des sels solubles de zinc : chlorure de zinc, sulfate de zinc, etc. Nous avons déjà obtenu certains de ces sels comme résidus de la préparation de l'hydrogène, c'est-à-dire par l'action de l'acide sur le métal. (Voir n°1 et n°3).

99. — Carbonate de zinc. — Zinc.

La solution de l'un de ces sels étant traitée par du carbonate de sodium, on obtient un précipité blanc d'hydrocarbonate de zinc, qu'on peut séparer par filtration, laver et sécher.

L'oxyde de zinc, le carbonate de zinc, le silicate de zinc peuvent être réduits par le charbon, à haute température. L'oxyde de zinc, mélangé intimement de charbon de bois, étant chauffé au rouge intense dans une cornue, il

Digitized by Google

se dégage de l'oxyde de carbone et le zinc réduit se volatilise, la température de réduction étant supérieure à celle de volatilisation. On peut recueillir de cette façon une poussière plus ou moins grossière, gris bleuâtre qui n'est pas tout-à-fait du zinc métallique, mais qui paraît être formée de globules de zinc dont la surface est partiellement réoxydée. Cette réoxydation peut avoir lieu, soit par de l'oxygène, soit par de l'anhydride carbonique, soit par de la vapeur d'eau.

L'hydrogène et l'oxyde de carbone réduisent aussi l'oxyde de zinc porté au rouge intense dans un tube de verre peu fusible ou mieux, dans un tube de porcelaine.

Expériences.. Un morceau de lingot de zinc chauffé au-dessus de 200° est devenu friable et peut être réduit facilement en petits fragments ; brûler du zinc à l'air.

100. — Caractères distinctifs des sels de zinc. Solutions incolores, à saveur métallique, astringente.

1. *La potasse* et *la soude caustiques, l'ammoniaque* produisent dans les solutions de zinc un précipité blanc d'hydrate, soluble dans un excès de précipitant sous forme d'oxyde mixte.

2. Le *carbonate de potassium* ou *de sodium* y produit un précipité blanc, insoluble dans un excès de précipitant, sauf s'il y a des sels ammoniques en présence.

Digitized by Google

3. L'*acide sulfhydrique* ne précipite point les solutions de zinc acidulées par un acide fort (l'acide acétique n'empêche pas la précipitation).

Les solutions neutres sont décomposées partiellement par l'hydrogène sulfuré, mais le sulfure de zinc formé disparaît dès qu'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

4. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne, dans les solutions neutres ou alcalines, un précipité blanc de *sulfure de zinc,* insoluble dans un excès de réactif et insoluble aussi dans l'ammoniaque.

5. La plupart des sels de zinc, chauffés au rouge sur une feuille de platine, laissent un résidu, ZnO, *jaune* à chaud et redevenant *blanc* par le refroidissement.

6. Si l'on mélange un composé de zinc à du cyanure de potassium et qu'on chauffe ce mélange sur un fragment de charbon de bois, à la flamme réductrice du chalumeau, on obtient une *aréole jaune à chaud* et *blanche à froid* d'oxyde de zinc.

PLOMB.

Pb=207.

Le plomb se trouve dans la nature très-souvent sous forme de sulfure, PbS, ou *galène*

Digitized by Google

et aussi sous forme de carbonate, $PbCO_3$, ou *cérusite*; beaucoup plus rarement sous forme de sulfate, $PbSO_4$ ou *anglésite* et sous forme de phosphate $3Pb_3(PhO_4)_2+PbCl_2$ ou *pyromorphite*. Ce sont surtout ces minerais qui, traités dans les usines métallurgiques, fournissent le plomb métallique, que nous prendrons pour point de départ de nos préparations.

101. — Oxyde de plomb, massicot, litharge. — Oxyde salin, minium.

Si l'on maintient à la température rouge du plomb métallique à l'état de fusion, au contact de l'air, dans une capsule en fer, et que l'on remue, on remarque que la surface métallique se ternit; le plomb absorbe de l'oxygène et forme finalement de l'*oxyde plombique*, PbO, de couleur variant du jaune citron au jaune rougeâtre; cet oxyde amorphe est ce qu'on appelle le *massicot*. Cet oxyde est fusible, et après fusion, il cristallise; l'oxyde est alors plutôt rosé et constitue la *litharge*.

— On peut aussi obtenir l'oxyde plombique en calcinant dans un creuset du carbonate ou du nitrate de plomb.

— L'oxyde pulvérulent, grillé dans un têt au contact de l'air et à une température de 300 à 350°, inférieure, par conséquent, à son point de fusion, absorbe encore de l'oxygène, devient de plus en plus rouge et se transforme

Digitized by Google

en *oxyde salin* $2PbO,PbO_2$ ou Pb_3O_4 c'est-à-dire en *minium,* de couleur rouge orangé. A chaud, le minium a toujours une couleur beaucoup plus foncée qu'après refroidissement. Pour faciliter l'action de l'air, on doit avoir soin de remuer constamment la masse chauffée. Il faut aussi éviter une température trop considérable, qui détruirait le produit formé.

102. — Peroxyde de plomb, oxyde puce. — Nitrate plombique.

On obtient facilement ce peroxyde en traitant l'oxyde salin ou minium par l'acide nitrique : le minium perd sa belle couleur et il reste un corps rouge brun, le peroxyde de plomb, PbO_2, désigné généralement sous le nom d'*oxyde puce.* Il se forme, en même temps, du nitrate de plomb, ainsi que le montre la formule suivante :

$$Pb_3O_4+4HAzO_3=2Pb(AzO_3)_2+PbO_2+2H_2O$$

En séparant le liquide d'avec l'oxyde puce, on a une solution de nitrate de plomb qu'on peut faire cristalliser; on obtient ainsi le sel $Pb(AzO_3)_2$, très-soluble dans l'eau bouillante.

Expériences. Vérifier les propriétés oxydantes de cet oxyde puce en frottant dans un mortier quelques parcelles d'un mélange de soufre en fleur et de 2 parties de PbO_2 : prendre des précautions, car le mélange est explosif.

103. — Sulfate de plomb. — Sulfure de plomb. — Chromate de plomb.

Le sulfate, très-peu soluble dans l'eau, s'ob-

Digitized by Google

tient par la double décomposition d'un sel soluble, du nitrate de plomb, par exemple, par un sulfate soluble ou par de l'acide sulfurique.

Ce sulfate de plomb est fort soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

En précipitant de même la solution de plomb par de l'acide sulfhydrique gazeux ou en solution, ou par un sulfure soluble, on a le sulfure de plomb, PbS, insoluble dans les liqueurs acides.

De la même manière, on obtient le chromate de plomb, $PbCrO_4$, en précipitant une solution d'azotate de plomb par une solution de chromate de potassium.

104. — Carbonate de plomb. — Céruse. — Acétate de plomb.

On forme ce sel, $PbCO_3$, par la double décomposition d'une solution de nitrate de plomb précipitée par du carbonate de sodium.

— Une des couleurs les plus solides pour la peinture à l'huile est la *céruse,* que le commerce nous fournit en abondance. Cette céruse est un *hydrocarbonate de plomb,* de composition assez variable, que l'on produit en décomposant les acétates de plomb par le gaz anhydride carbonique.

L'acide acétique agissant sur de la litharge, sur du carbonate de plomb ou sur de la céruse, les attaque et donne lieu à un sel cristallisable,

Digitized by Google

acétate de plomb, sel de Saturne, soluble dans l'eau. Ce sel, traité par un excès de litharge, donne lieu à un *acétate basique, extrait de Saturne,* qui forme la base de l'*eau de Goulard,* de l'*eau blanche,* etc. employées en médecine.

105. — Caractères distinctifs des sels de plomb.

1. Solutions incolores; saveur sucrée, puis styptique.

2. La *potasse* et la *soude caustique* donnent lieu à un précipité blanc d'hydroxyde, soluble dans un excès du précipitant.

3. L'*ammoniaque* y forme un précipité blanc, *non* soluble dans un excès de réactif.

4. L'*acide sulfhydrique* donne avec les solutions des sels de plomb un précipité noir de sulfure, insoluble, même dans les solutions acides. Avec des solutions de Pb très-étendues, on aperçoit encore une coloration brune.

Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne lieu au même précipité, insoluble dans un excès de réactif.

5. L'*acide sulfurique étendu* ou les *sulfates solubles* y produisent un précipité blanc de sulfate. Ce précipité est soluble dans le tartrate d'ammoniaque.

6. L'*acide chlorhydrique* produit, dans les solutions un peu concentrées, un précipité blanc de chlorure, soluble dans l'eau bouillante.

Digitized by Google

7. Le *chromate de potassium* y forme un précipité jaune de chromate de plomb, soluble dans la potasse caustique et dans les acides.

8. Une lame de *zinc métallique*, plongée dans une solution de plomb, se recouvre d'un enduit gris noirâtre de plomb métallique.

9. Les composés de plomb, fondus avec un mélange de carbonate de sodium et de charbon, sur un fragment de charbon de bois, à la flamme réductrice du chalumeau, donnent, en même temps qu'une *aréole jaunâtre*, un *globule métallique, blanc* bleuâtre et *malléable*.

CUIVRE.

Cu=63,5.

Le cuivre se rencontre dans la nature à l'état natif, ou sous forme de sulfure *(chalcosite*, etc.), de sulfures de cuivre et de fer *(chalcopyrite, bornite)*, d'oxydule *(ziguéline* ou *cuprite)* ou d'hydrocarbonate *(malachite, azurite)* etc.

Nous prendrons le cuivre métallique comme point de départ des préparations que nous allons faire.

106. — Nitrate de cuivre. — Oxyde cuivrique, oxyde noir.

Nous avons vu, au n° 39, l'action du cuivre sur l'acide azotique et la préparation du nitrate de cuivre. — Il faut peser les quantités de

Digitized by Google

cuivre et d'acide employées; un excès d'acide est fort incommode et allonge l'opération. Si l'on évapore la solution de nitrate à siccité et qu'on continue à chauffer, le nitrate se décompose, avec formation de vapeurs rutilantes; la masse noircit et si l'on chauffe suffisamment longtemps, il ne reste dans la capsule que de l'oxyde noir de cuivre, CuO.

107. — Sulfate de cuivre.

Nous avons vu, au n° 26, l'action de l'acide sulfurique sur le cuivre. Le sulfate de cuivre qui reste comme résidu de la réaction, n'est pas soluble dans l'acide concentré; si l'on n'a pas pris la précaution de mettre le cuivre en quantité proportionnelle à la quantité d'acide et que l'acide en excès soit en quantité notable, on peut séparer le dépôt de sulfate de cuivre insoluble d'avec l'acide, par décantation, puis reprendre par une petite quantité d'eau chaude pour dissoudre le sulfate, enfin faire évaporer et cristalliser la solution. On obtient ainsi des cristaux bleus, hydratés, $CuSO_4+5aq.$, que l'on connaît dans le commerce sous le nom de *vitriol bleu* et que l'on peut purifier par des cristallisations successives.

108. — Chlorure cuivrique. — Chlorure cuivreux.

L'oxyde noir, que nous avons produit au n° 106, étant dissous dans de l'acide chlorhydrique, fournit une solution de chlorure cui-

Digitized by Google

vrique, laquelle, étant concentrée, donne par refroidissement des cristaux aiguillés, verts, de chlorure cuivrique hydraté, $CuCl_2+2$ aq.

Cette solution, additionnée de tournure de cuivre et d'acide chlorhydrique et chauffée à l'ébullition, se décolore et est réduite à l'état de *chlorure cuivreux,* CuCl,

$$CuCl_2+Cu=\begin{matrix}Cu\\|\\Cu\end{matrix}Cl_2=2CuCl$$

Cette solution acide étant étendue d'eau bouillie (privée d'oxygène), le sel cuivreux se précipite en petits cristaux blancs, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acide chlorhydrique et dans l'ammoniaque.

109. — Cuivre. — Oxyde cuivrique. — Hydroxyde cuivrique. — Oxyde cuivreux.

En plongeant une lame de fer décapée dans une solution d'un sel de cuivre, on obtient un dépôt de cuivre métallique. Le cuivre métallique peut encore être obtenu par la décomposition des solutions par voie galvanique (dépôt utilisé dans la galvanoplastie); enfin, les sels oxydés du cuivre, chauffés avec du charbon ou un autre réducteur, sont assez facilement réduits en cuivre métallique.

Le cuivre étant chauffé au rouge, au contact de l'air, se recouvre d'une pellicule noire d'*oxyde cuivrique,* CuO, que nous avons vu

Digitized by Google

pouvoir être aussi obtenu par la calcination du nitrate (n° 106).

Cet oxyde cuivrique cède facilement son oxygène quand on le chauffe avec des substances organiques : celles-ci sont ainsi brûlées et transformées en H_2O et CO_2 *(Analyse organique élémentaire)*.

Si l'on précipite une solution de sel cuivrique par de la potasse caustique, on obtient un précipité bleu d'*hydroxyde cuivrique,* insoluble dans un excès de réactif. Si l'on fait bouillir, le précipité perd sa couleur bleue et devient noir, en se transformant en oxyde.

Si, au lieu de précipiter une solution de sulfate cuivrique par de la potasse caustique, on la précipite par un carbonate alcalin, on obtient, en même temps qu'un dégagement d'anhydride carbonique, un précipité bleu vert d'*hydrocarbonate basique de cuivre,* $CuCO_3+CuH_2O_2$, de même composition que la malachite.

En faisant bouillir une solution alcaline de tartrate cuivrique (liqueur de Fehling, liqueur de Barreswill) avec du sucre glucose, il y a réduction : on obtient rapidement un précipité rouge orange d'*oxyde cuivreux*. Cette réaction est souvent employée pour caractériser ou doser le sucre glucose.

Cet oxyde cuivreux s'obtient aussi par la décomposition, à chaud, d'une solution chlor-

Digitized by Google

hydrique de chlorure cuivreux (n° 108) par une solution bouillante de potasse caustique.

110. — Sulfure cuivrique.

Quand on précipite une solution cuivrique par l'acide sulfhydrique, on obtient un précipité noir, sulfure cuivrique, CuS, qui s'oxyde rapidement à l'air en se transformant en sulfate, par exemple, quand on veut le recueillir sur un filtre; ainsi, si l'on veut laver ce précipité et le sécher, on devra avoir soin de laver avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique et de couvrir l'entonnoir d'une plaque de verre, pour diminuer autant que possible l'action de l'oxygène de l'air.

111. — Caractères distinctifs des sels de cuivre.

Les composés de cuivre communiquent à la flamme une coloration *verte* ou parfois *bleue*.

Un composé de cuivre, introduit dans une perle de borax chauffée à la flamme oxydante du chalumeau, colore cette perle en *bleu* ou en *vert*; au feu de réduction cette perle devient *brun rouge*.

Ce composé étant chauffé au chalumeau avec la soude, sur le charbon de bois, on obtient aisément un globule métallique, rouge et malléable.

a) Solutions cuivreuses.

1. Le plus important des sels solubles cuivreux est le chlorure cuivreux, dont la solution chlorhydrique est *incolore*.

Digitized by Google

2. La *potasse caustique* y détermine un précipité jaune d'hydroxyde cuivreux, insoluble dans un excès de précipitant. En faisant bouillir ce précipité il passe au rouge orangé, en se transformant en oxyde cuivreux.

3. L'*ammoniaque* y produit, sous l'influence d'un excès de réactif, une solution incolore qui bleuit rapidement à l'air.

4. Le *carbonate de potassium* y produit un précipité jaune d'hydroxyde cuivreux.

5. Le *chlorure d'or* est immédiatement réduit par le chlorure cuivreux.

b) Solutions cuivriques.

1. Solutions généralement *bleues,* quelquefois *vertes.*

2. La *potasse caustique* y produit un précipité bleu d'hydroxyde cuivrique, insoluble dans un excès de précipitant et noircissant quand on chauffe à l'ébullition.

3. L'*ammoniaque* y détermine d'abord un précipité bleu d'hydroxyde, qui disparaît dans un excès de précipitant, en donnant lieu à une liqueur colorée en bleu céleste intense.

4. Le *carbonate de potassium* ou *de sodium* donne lieu à un précipité bleu verdâtre d'hydrocarbonate basique, avec dégagement de CO_2, insoluble dans un excès de réactif.

5. Le *carbonate d'ammoniaque* donne aussi un précipité verdâtre, soluble dans un excès de précipitant.

Digitized by Google

6. Le *ferrocyanure de potassium* produit dans les solutions cuivriques un précipité rouge brun marron, insoluble dans l'acide chlorhydrique. Si la solution est très étendue, on observe simplement une coloration rouge. C'est une réaction très sensible.

7. Une *lame de fer* polie et décapée, plongée dans une solution cuivrique acidulée, se recouvre d'une pellicule de *cuivre métallique* bien reconnaissable.

Cette réaction est fort sensible et peut servir à déceler 1/25, 000 de cuivre.

De même un fil de platine plongé dans une solution cuivrique acidulée se recouvre de cuivre brillant si l'on touche le platine avec une lame de zinc plongeant dans la solution.

ARGENT.

Ag=108.

L'argent se rencontre dans la nature, soit à l'état *natif,* soit à l'état de sulfure *(argyrose* ou *argentite),* de chlorure *(cérargyre),* etc. et il existe dans beaucoup de *galènes* dites *argentifères.*

Nous prendrons comme point de départ le métal lui-même, qui se trouve surtout à notre disposition sous forme d'alliage d'argent et de cuivre; les pièces d'argent de cinq francs, par

Digitized by Google

exemple, contiennent 900 d'argent et 100 de cuivre; les monnaies divisionnaires ne contiennent que 835 d'argent et 165 de cuivre pour mille.

112. — Nitrate d'argent.

On dissout un alliage d'argent et de cuivre dans de l'acide nitrique : il se forme des vapeurs rutilantes et on obtient une solution de nitrate de cuivre et de nitrate d'argent.

Si l'on évapore à sec dans une capsule en porcelaine et qu'on continue à chauffer, on décompose le sel cuivrique (n° 106) tandis que le nitrate d'argent n'est point détruit à cette température. En reprenant par de l'eau distillée et filtrant, on obtient une *solution* de nitrate d'argent pur qu'on peut faire évaporer, puis faire cristalliser; ou bien, on peut évaporer à sec. Si le nitrate ainsi obtenu est chauffé davantage, il subit la fusion ignée et on peut le couler dans un moule, pour en former des baguettes de *nitrate d'argent fondu,* qui constitue la *pierre infernale* employée par les chirurgiens.

113. — On obtiendra par voie électrolytique directe de l'argent pur en partant d'un alliage d'argent et de cuivre.

Quand on a dissous par la quantité d'acide nitrique strictement nécessaire un alliage de monnaie d'argent, on l'étend d'eau de ma-

Digitized by Google

nière que pour un gramme d'alliage il y ait une dixaine de centimètres cubes d'eau ; cette solution est mise dans un vase où l'on fait plonger deux électrodes ou feuilles de platine bien propres en communication avec les deux pôles d'une pile voltaïque (Grenet, Leclanché, Daniel, etc.). Le circuit étant fermé, l'argent pur se dépose sur l'électrode négative et, tant qu'il reste de l'argent en solution, aucune trace de cuivre ne se déposera sur l'électrode.

Quand on estime que l'opération a été suffisamment prolongée, l'électrode recouverte d'argent blanc est lavée avec soin à l'eau distillée, puis on dissout l'argent par de l'acide nitrique *pur* qui laisse le platine intact et donne une solution de nitrate d'argent pur.

Ce mode de préparation du nitrate pur est très simple : c'est un bon exercice préparatoire aux essais électrolytiques qui ont pris une importance considérable dans l'analyse chimique.

114. — Chlorure d'argent. — Argent pur.

La solution des nitrates de cuivre et d'argent préparée comme il vient d'être dit (n° 112) étant précipitée par l'acide chlorhydrique, le *chlorure d'argent,* insoluble, se dépose rapidement au fond du vase ; il faut ensuite décanter ou filtrer et laver le chlorure d'argent.

Le lavage terminé, si on reprend ce chlorure

Digitized by Google

d'argent par de l'eau acidulée d'acide sulfurique et du zinc pur, on remarque que l'hydrogène naissant réduit le chlorure et au bout d'un certain temps, on obtient le précipité à l'état d'*argent métallique,* qu'il suffit de laver à l'eau pour avoir de l'*argent pur.*

Cet argent peut être utilisé pour faire du nitrate d'argent pur.

115. — Bromure d'argent. — Iodure d'argent. On peut obtenir le bromure en précipitant le nitrate d'argent par l'acide bromhydrique ou par un bromure alcalin. — Ce bromure, AgBr, noircit de suite à la lumière, et est employé pour sensibiliser le collodion des photographes.

On prépare l'iodure d'une manière analogue. Ces sels, ainsi que le chlorure, sont solubles dans les solutions de cyanure de potassium et d'hyposulfite de sodium.

116. — Caractères distinctifs des sels d'argent.

1. La *potasse caustique* produit dans les solutions d'argent un précipité brun clair d'oxyde, insoluble dans un excès de réactif, soluble dans l'ammoniaque.

2. L'*ammoniaque* ajoutée en très petite quantité y détermine un précipité brun clair, soluble dans un excès de réactif.

3. Les *carbonates alcalins* y produisent un précipité blanc, insoluble dans un excès de

Digitized by Google

réactif, soluble dans l'ammoniaque libre ou carbonatée.

4. L'*acide chlorhydrique* étendu et les *chlorures solubles* y forment un précipité blanc, caillebotté, AgCl, insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque et noircissant à la lumière.

5. Le *bromure* et l'*iodure de potassium* donnent un précipité blanc jaunâtre, insoluble dans les réactifs; le bromure d'argent est soluble dans l'ammoniaque concentrée, l'iodure l'est peu.

6. L'*acide sulfhydrique,* les *sulfures alcalins* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* précipitent les solutions d'argent en noir; ce précipité, Ag_2S, est insoluble dans un excès de réactif.

7. L'*orthophosphate de sodium* y forme un précipité jaune de phosphate d'argent, de formule Ag_3PhO_4, soluble dans l'ammoniaque.

8. L'*arséniate de potassium* y donne un précipité rouge brique, soluble quand on acidule avec de l'acide nitrique.

9. Le *chromate de potassium* y forme un précipité brun rouge, soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide nitrique.

10. Une *lame de cuivre,* de fer ou de zinc, en précipite de l'argent métallique, sous forme d'un dépôt noir ou grisâtre.

11. Les *agents réducteurs* (acide phospho-

Digitized by Google

reux, sulfate ferreux, aldéhyde acétique, sucre de lait, etc.) en précipitent l'argent métallique *(argenture des glaces)*.

12. Les composés d'argent *fondus avec du carbonate de sodium,* sur du charbon de bois, à la flamme du chalumeau, donnent un bouton d'argent métallique, blanc brillant et malléable.

MERCURE.

Hg=200.

Le mercure se rencontre à l'état *natif* et à l'état de sulfure, HgS, *Cinabre.*

117. — Nitrate mercureux. — Nitrate mercurique. — Oxyde mercurique, oxyde rouge de mercure.

La dissolution du mercure dans l'acide nitrique de moyenne concentration (v. n° 39) donne lieu, si l'on agit à froid, avec du mercure *en excès* et en ajoutant petit à petit l'acide nitrique, à du nitrate ou azotate mercureux, $Hg(AzO_3)$; si, au contraire, l'acide employé est bouillant et en excès, on obtient une solution que l'on peut faire évaporer à une douce chaleur jusque consistance sirupeuse, pour en retirer des cristaux en continuant l'évaporation sous une atmosphère maintenue sèche. Ces cristaux sont du nitrate mercurique neutre, $Hg(AzO_3)_2$, hydraté.

Digitized by Google

La solution de nitrate mercurique étant évaporée à sec, si l'on continue à chauffer vers 350 à 400°, on décompose le nitrate : des vapeurs rutilantes se dégagent, le sel prend graduellement une couleur rouge foncé et il reste enfin dans la capsule une poudre rouge d'*oxyde rouge de mercure* ou *oxyde mercurique,* HgO.

C'est cet oxyde rouge qui a été utilisé pour la préparation de l'oxygène (v. n° 13).

118. — Sulfure mercurique. — Sulfure noir. — Vermillon. — Mercure. — Purification du mercure.

Une solution mercurique soumise à un courant de gaz acide sulfhydrique donne un précipité qui est d'abord blanc, puis jaune, puis rougeâtre et qui, à la fin de la précipitation, est tout à fait noir; c'est du sulfure mercurique, HgS.

Si on le met sur un filtre, qu'on lave, qu'on sèche et qu'enfin on sublime ce sulfure noir, on obtient un sublimé d'un beau rouge, qui n'est autre que le *vermillon,* de même composition que le sulfure noir. Le vermillon s'obtient industriellement par d'autres procédés.

En mélangeant ce vermillon, ou du sulfure naturel, avec de la limaille de fer, puis chauffant ce mélange dans un tube à réaction sec et propre, on obtient un sublimé de mercure en petites gouttelettes tapissant la partie froide du tube.

Digitized by Google

Il arrive souvent que, dans les laboratoires, on a à purifier du mercure; pour cela il suffit d'agiter le mercure avec de l'eau acidulée d'acide nitrique ou avec une solution de chlorure ferrique.

Après agitation suffisante, on lave avec de l'eau, on sépare l'eau au moyen d'un entonnoir à longue douille effilée et à robinet. S'il reste quelque trace d'eau on l'enlèvera avec du papier buvard.

Si le mercure était trop impur, on devrait le distiller dans une cornue en fer, opération qui exige de grands soins pour la condensation complète du mercure.

119. — Sulfates mercureux et mercurique. — Chlorure mercureux, protochlorure de mercure, calomel. — Chlorure mercurique, bichlorure de mercure, sublimé corrosif.

Quand on attaque du mercure par de l'acide sulfurique concentré et chaud, on obtient un sel mercureux ou mercurique suivant les proportions relatives des corps employés.

a) On obtient du sulfate mercureux quand on chauffe doucement une partie de mercure et une partie d'acide et qu'on arrête l'opération quand les deux tiers du métal ont disparu.

b) On obtient le sulfate mercurique quand on prend une partie de mercure et une et demi partie d'acide et qu'on chauffe jusque dessication complète du produit.

Digitized by Google

Ces deux sels, ainsi préparés, serviront à obtenir les chlorures de mercure. Pour cela, après les avoir intimement mélangés de sel marin, on les sublime, vers 500°, dans un matras à fond plat. On obtient ainsi, quand c'est le sulfate mercureux qui est utilisé, le chlorure mercureux, HgCl, ou *calomel,* insoluble dans l'eau, employé souvent comme médicament.

$$Hg_2SO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + 2HgCl.$$

Le calomel ainsi préparé contiendrait du sublimé corrosif, si le sulfate mercureux contenait lui-même du sel mercurique; aussi, prend-on la précaution de broyer d'abord le sulfate mercureux avec un peu de mercure métallique et, ensuite, le calomel sublimé est lavé avec soin pour en éloigner toute trace de chlorure mercurique, soluble.

On peut aussi obtenir du chlorure mercureux *précipité* par la double décomposition d'une solution mercureuse additionnée de sel marin.

Avec le sulfate mercurique, on obtient, au contraire, le chlorure mercurique, $HgCl_2$, ou *sublimé corrosif,* qui est soluble, surtout dans l'alcool et constitue un poison très violent

$$HgSO_4 + 2NaCl = Na_2SO_4 + HgCl_2.$$

On fera cette opération sous la hotte d'une bonne cheminée, pour se garantir contre l'insalubrité de cette préparation.

Digitized by Google

120.—Caractères distinctifs des sels de mercure.

Tous les composés de mercure sont facilement décélés par la mise en liberté du mercure, ce qui a lieu quand on plonge dans la solution de ces composés une *lame bien décapée* de fer, de zinc ou mieux de cuivre. Ce dernier, par exemple, se recouvre d'un enduit *gris,* qui, par le frottement, devient *blanc* et *brillant* en amalgamant le cuivre. Cet enduit disparaît par la chaleur.

D'autre part, les composés mercuriels mélangés de carbonate de sodium et chauffés dans un tube fermé, laissent *sublimer* du mercure qui se condense en un *anneau* formé de *petits globules métalliques* bien reconnaissables, surtout à la loupe.

a) Solutions mercureuses.

1. L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent, avec les solutions mercureuses, un précipité *noir,* Hg_2S, insoluble dans un excès de réactif et dans l'acide nitrique. Par l'ébullition, ce dernier le transforme en sulfure mercurique.

2. La *potasse caustique,* l'*ammoniaque* et le *carbonate* d'*ammoniaque* y produisent un précipité gris-noir, insoluble dans un excès de précipitant.

3. L'*acide chlorhydrique* et les *chlorures solubles* y forment un précipité blanc de ca-

Digitized by Google

lomel, HgCl, qui noircit par l'addition d'ammoniaque.

4. L'*iodure de potassium* y produit un précipité jaune vert d'iodure mercureux ; en ajoutant un excès de réactif, l'iodure mercureux se dédouble : du mercure se précipite et l'iodure mercurique se dissout dans la liqueur.

b) Solutions mercuriques.

1. L'*eau* dédouble un certain nombre de sels mercuriques en sels acides solubles et en sels basiques jaunes insolubles.

2. L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* en petite quantité y produisent un précipité, d'abord blanc, puis jaunâtre ou orangé, le précipité devient finalement noir par un excès de réactif. Il est insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'eau régale.

3. La *potasse caustique* y forme un précipité rouge brun, si le réactif est en petite quantité, et jaune, si le réactif est en excès. Cet oxyde jaune, HgO, est insoluble dans un excès de précipitant.

4. L'*ammoniaque* et le *carbonate d'ammoniaque* y donnent un précipité blanc, soluble dans un grand excès de réactif.

5. L'*acide chlorhydrique* n'y produit aucun précipité.

6. L'*iodure de potassium* y donne un beau précipité rouge, soluble dans un excès de

Digitized by Google

réactif, soluble aussi dans un grand excès de sel mercurique.

ALUMINIUM.

Al=27.5.

L'aluminium est très abondant dans la nature. On l'y trouve sous forme de combinaisons oxydées, *émeril, corindon,* hydroxydées *(bauxite),* ou sous forme de sels, fluorure double *(cryolithe),* de sulfates doubles *(aluns),* de silicates hydratés *(argiles, kaolin),* et surtout de silicates doubles *(feldspaths, zéolithes),* etc., etc.

Nous prendrons comme point de départ le *kaolin* ou l'*argile* blanche, qui est un silicate d'aluminium hydraté, $Al_4H_4Si_3O_{14}$.

121. — Sulfate d'aluminium. — Sulfate d'aluminium et de potassium, alun, alun de roche. — Alun calciné, alumine. — Aluminate de potassium.

On prendra de l'argile blanche que l'on attaquera par de l'acide sulfurique concentré, sous une ébullition prolongée; la silice mise en liberté sera rendue tout à fait insoluble par une évaporation à siccité. Le résidu, repris par l'eau, donnera une solution qui, filtrée et évaporée, laissera cristalliser un sulfate d'aluminium hydraté, fort déliquescent, $Al_2(SO_4)_3+n$ aq.

Digitized by Google

Si la cristallisation s'opère à O°, n = 27.

Si la température est supérieure, n = 18.

La solution de ce sel sera additionnée de sulfate de potassium ou de sulfate d'ammonium en solution concentrée, et on obtiendra, soit comme précipité, si la réaction se fait sur des solutions suffisamment concentrées, soit par évaporation, si les solutions sont étendues, un sel double, peu soluble à froid, *alun* potassique ou ammonique de la formule

$$R_2SO_4+Al_2(SO_4)_3+24H_2O$$

ou, en général,

$$R_2SO_4+Rr^{VI}_2(SO_4)_3+24H_2O$$

R représentant du potassium, de l'ammonium.

Rr^{VI} représentant l'Aluminium, le Chrome, le Fer, etc., c'est-à-dire que l'on a aussi, outre les aluns aluminiques, des aluns chromiques, ferriques, etc.

L'alun aluminico-potassique étant obtenu cristallisé, on chauffera ces cristaux dans un creuset. On observe d'abord une fusion aqueuse, ces cristaux se fondant dans leur eau de cristallisation (45,5%); ce produit coulé en plaque forme ce que l'on appelle de l'*alun de roche,* d'apparence vitreuse.

En chauffant davantage, la masse fondue se boursoufle, l'eau de cristallisation se dégage et l'on obtient une masse boursouflée, formant

Digitized by Google

champignon au-dessus du creuset : c'est de l'*alun déshydraté,* qui est improprement désigné sous le nom d'*alun calciné.*

En poussant la température jusqu'au rouge, l'alun déshydraté se décompose sans se fondre; le sulfate d'alumine perd de l'acide sulfurique et il reste un *mélange de sulfate de potassium* et d'*alumine,* que l'on pourrait séparer par une dissolution du sulfate dans l'eau.

Enfin, si la température est poussée jusqu'au rouge blanc, l'alumine réagit sur le sulfate de potassium, en dégage l'anhydride sulfurique, qui se décompose en O et SO_2, et il reste finalement comme résidu de l'*aluminate de potassium.*

—Si, au lieu de prendre de l'alun potassique, on avait opéré sur de l'alun aluminico-ammonique, on aurait obtenu comme résidu de l'*alumine anhydre,* Al_2O_3.

122. — Hydroxyde d'aluminium.

On précipitera une solution d'alun ammonique par de l'ammoniaque, on par du carbonate d'ammoniaque, et on obtiendra (sous une effervescence d'anhydride carbonique, si le précipitant est carbonaté), un précipité blanc, gélatineux. On le recueillera sur un filtre, on lavera avec de l'eau chaude, en ayant soin de tenir la masse toujours bien mouillée, et l'on aura ainsi une masse gommeuse d'hydroxyde d'aluminium $Al_2(HO)_6$ ou $Al_2O_3+3H_2O$.

Digitized by Google

Cet hydroxyde, repris par de la potasse ou de la soude caustique, se dissout en se combinant avec ces bases.

123. — Chlorure d'aluminium.

L'alumine est indécomposable par le chlore, elle est aussi indécomposable par le carbone. On préparera le chlorure d'aluminium en faisant passer un courant de chlore bien sec sur un mélange intime d'alumine et de carbone, chauffé au rouge vif dans un tube en porcelaine. Pour avoir ce mélange bien intime d'alumine et de carbone, on prendra 100 parties d'alumine, 40 de charbon de bois, humecté d'un peu d'huile, de manière à avoir, en broyant le tout, une pâte épaisse, qu'on calcinera d'abord au rouge vif dans un creuset muni de son couvercle.

C'est ce mélange qu'on introduira dans le tube de porcelaine, muni d'une allonge pour recueillir le chlorure, Al_2Cl_5, qui est volatil.

— On peut obtenir beaucoup plus facilement ce chlorure en chauffant de l'aluminium en feuille dans un tube à boule traversé par un courant de chlore sec.

124. — Caractères distinctifs des sels d'aluminium.

Les solutions aluminiques sont incolores, à saveur astringente, et généralement à réaction acide.

Digitized by Google

Les aluminates alcalins ont une réaction fortement alcaline.

1. La *potasse* et la *soude caustique* y déterminent un précipité blanc d'hydroxyde, soluble dans un excès de réactif d'où le chlorure d'ammonium le reprécipite, insoluble dans l'ammoniaque.

L'*ammoniaque* produit le même précipité, insoluble dans un excès de précipitant.

2. Le *carbonate* ou le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent lieu à ce même précipité, mais avec dégagement de CO_2 ou de H_2S.

3. En additionnant une solution aluminique concentrée d'une solution de *sulfate de potassium,* on obtient, surtout par l'agitation, une précipitation cristalline d'alun.

4. Les composés aluminiques calcinés après avoir été imprégnés de *nitrate de cobalt* prennent une belle couleur bleue.

Expériences. Précipitation de l'alumine dans une solution alunée de matière tinctoriale; laques colorées; action décolorante de l'alumine.

CHROME.

Cr. = 52.

Le chrome se rencontre dans la nature sous forme de chromate de plomb, *crocoïse, mélanochroïte,* de chromate de plomb et de cuivre,

Digitized by Google

vauquelinite et surtout sous forme de *fer chromé, sidérochrome,* $FeCr_2O_4$.

125. — Bichromate de potassium.

On obtient le *bichromate de potassium,* $K_2Cr_2O_7$, en fondant ensemble deux parties de fer chromé, mélangé intimement d'une partie d'azotate de potassium. On reprend la masse par l'eau; la solution jaune est sursaturée par l'acide sulfurique et on sépare le bichromate par cristallisation. On doit purifier le produit par des cristallisations successives.

126. — Anhydride chromique.

On fera une solution saturée (à 60° c) de bichromate de potassium, on l'additionnera, petit à petit, de un et demi volume d'acide sulfurique concentré, puis on laissera refroidir. L'anhydride chromique cristallisera par refroidissement. Pour recueillir ces cristaux, on prendra un entonnoir dans la douille duquel on mettra de l'amiante et on filtrera sur cette amiante; ces cristaux seront ensuite desséchés sur une brique poreuse. On obtient, ainsi, de beaux cristaux rouges d'anhydride chromique, CrO_3, qui constitue un des oxydants les plus énergiques.

127. — Alun de chrome, $Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+24H_2O$

En préparant de l'oxygène par la réaction de l'acide sulfurique sur le bichromate de potassium, n° 15, nous avons obtenu un résidu

Digitized by Google

qui était de l'alun chromico-potassique; seulement, l'alun obtenu à cette température, supérieure à 75°, est de l'alun *vert,* qui ne se transforme en alun *violet,* au contact de l'eau froide, qu'après plusieurs jours.

Pour obtenir directement l'*alun violet,* on dissout 3 parties de bichromate dans 20 parties d'eau et on y ajoute 5 parties d'acide sulfurique. On fait refroidir le mélange, qui s'est échauffé par suite de la réaction et on y verse 1 partie d'alcool. Cet alcool s'oxyde, l'acide chromique est réduit, et après 24 heures, on trouve au fond du vase de beaux cristaux d'alun violet.

128. — Caractères distinctifs des sels de chrome.

Les composés de chrome *fondus avec du carbonate de sodium et du nitre,* sur une feuille de platine, produisent une masse *jaune* contenant du chromate alcalin soluble.

a) Solutions chromiques.

Ces solutions sont colorées en *vert* ou en *violet* quelquefois en *rougeâtre.*

1. La *potasse caustique* y produit un précipité verdâtre d'hydroxyde chromique, $Cr_2(HO)_6$, soluble dans un excès de réactif, en donnant une liqueur d'un *beau vert,* dont une ébullition prolongée précipite l'oxyde de chrome.

2. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* produit un précipité verdâtre d'hydroxyde, avec effervescence d'acide sulfhydrique.

Digitized by Google

3. Les *carbonates alcalins* en précipitent aussi de l'hydroxyde, en laissant dégager l'anhydride carbonique.

b) Chromates.

Des chromates neutres, les chromates alcalins seuls sont solubles dans l'eau; la solution est jaune ou rouge orangé.

1. Le *nitrate d'argent* y donne un précipité rouge, de chromate d'argent, soluble dans l'acide nitrique et dans l'ammoniaque.

2. L'*acétate de plomb* y produit un précipité jaune, de chromate de plomb.

3. En ajoutant de l'*acide chlorhydrique* à un chromate, à la température de l'ébullition, on obtient un dégagement de chlore.

4. Les corps *réducteurs* (anhydride sulfureux, acide sulfhydrique, alcool), ramènent sous l'influence de la chaleur l'acide chromique des chromates à l'état de sesquioxyde de chrome, qui généralement reste dissous à l'état de sel chromique, reconnaissable à ses caractères énumérés ci-dessus.

MANGANÈSE.

Mn=55.

Ce métal se rencontre dans la nature spécialement sous forme d'oxyde : *(pyrolusite)*, MnO_2, *braunite*, Mn_2O_3, *manganite*, Mn_2O_3,H_2O, etc.,

Digitized by Google

parfois sous forme de carbonate, *diallogite*, $MnCO_3$, de silicate, etc.

C'est le peroxyde, MnO_2, qui est pris pour point de départ des préparations de manganèse.

129. — Chlorure manganeux, hydroxyde manganeux.

Nous avons vu, au n° 6, la préparation du chlorure manganeux, $MnCl_2$, comme résidu de la préparation du chlore.

La solution de ce chlorure étant additionnée de potasse caustique, on obtient un précipité blanc jaunâtre d'hydroxyde manganeux

$$MnCl_2+2KHO=Mn(HO)_2+2KCl$$

Cet hydroxyde brunit très rapidement à l'air en absorbant de l'oxygène, de sorte qu'il est très difficile de le recueillir sans qu'il soit partiellement transformé en hydroxyde manganique.

130. — Carbonate manganeux. — Oxyde manganeux. — Oxyde manganoso-manganique.

En précipitant une solution de chlorure manganeux par du carbonate de sodium, on aura un précipité de carbonate manganeux un peu hydraté, assez inaltérable à l'air pour que l'on puisse le séparer par le filtre, laver et sécher.

En calcinant ce carbonate à l'abri de l'air, dans un tube traversé par un courant d'hydrogène, on obtient l'oxyde manganeux, MnO;

Digitized by Google

en calcinant simplement à l'air, on a de l'oxyde manganoso-manganique, Mn_3O_4.

Enfin le carbonate peut être dissous dans de l'eau acidulée d'acide sulfurique pour donner du sulfate manganeux, etc.

131. — Manganate de potassium. — Permanganate de potassium.

On mélangera intimement du peroxyde de manganèse et de la potasse caustique solide, puis on chauffera au rouge ce mélange, au contact de l'air, dans un têt réfractaire (ou mieux dans une capsule en argent)

$$2KHO+MnO_2+O=K_2MnO_4+H_2O$$

On obtient une masse noir verdâtre qui, reprise par l'eau, donne une solution vert foncé dont on peut retirer des cristaux de *manganate de potassium* par une évaporation dans le vide.

Au lieu de chauffer au contact de l'air, on peut chauffer en vases clos, si l'on prend soin d'ajouter au mélange ci-dessus une partie de nitre comme oxydant.

En soumettant à l'ébullition cette solution de manganate, il se forme un dépôt d'hydroxyde manganique brun et il y a formation de permanganate

$$3K_2MnO_4+3H_2O=4KHO+H_2MnO_3+2KMnO_4$$

la couleur verte disparaît pour faire place à la couleur violet pourpre de ce dernier sel. 20

Digitized by Google

On peut obtenir immédiatement le permanganate, en même temps qu'un sel manganeux, en ajoutant de l'acide sulfurique au manganate :

$$5K_2MnO_4+4H_2SO_4=MnSO_4+3K_2SO_4+4H_2O+4KMnO_4$$

En évaporant ensuite, on obtiendra des cristaux de permanganate, à dessécher sur de la brique poreuse.

Si, à la solution violette de permanganate, on ajoute de la potasse caustique et qu'on chauffe, la liqueur verte réapparaît, le permanganate se transformant en manganate. Cette expérience donne l'explication du nom de *caméléon minéral* donné à ces sels.

132. — Caractères distinctifs des sels de manganèse.

Les composés de manganèse *fondus* sur une lame de platine, après avoir été mélangés de *carbonate de sodium* et de *nitre,* donnent une masse fondue *vert foncé* de manganate alcalin soluble en une liqueur verte qui devient rouge violet si on y ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique.

Une *perle de borax* dans laquelle on introduit une parcelle d'un composé manganésifère, étant chauffée au chalumeau, au feu d'oxydation, se colore en *violet améthyste;* elle se décolore au feu de réduction.

Un composé manganésifère, traité à l'ébul-

Digitized by Google

lition dans un tube d'essai par du minium et de l'acide nitrique étendu, donne lieu à un liquide qui, après refroidissement, possède la couleur rouge pourprée de l'acide permanganique.

a) Solutions manganeuses.

Ces solutions sont généralement colorées en rose pâle.

1. La *potasse caustique* y donne un précipité blanc jaunâtre d'hydroxyde qui brunit rapidement à l'air.

2. Le *carbonate de sodium* y produit un précipité blanc de carbonate manganeux, assez inaltérable à l'air.

3. L'*acide sulfhydrique* ne précipite pas les solutions acides.

4. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* y produit un précipité couleur chair de saumon, de sulfure manganeux insoluble dans un excès de réactif, insoluble aussi dans la potasse caustique, soluble dans les acides étendus, même dans l'acide acétique.

b) Solutions manganiques.

1. L'*alcali caustique* y produit un précipité brun d'hydroxyde manganique.

2. Le *carbonate de sodium* donne le même précipité, avec dégagement de CO_2.

3. L'*acide sulfhydrique* réduit le sel manganique en sel manganeux, avec dépôt de soufre.

Digitized by Google

4. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* y produit un précipité couleur *chair de saumon* de sulfure insoluble dans un excès de réactif; en même temps, du soufre se dépose.

c) MANGANATES, PERMANGANATES.

1. Les *acides* transforment les manganates en permanganates, la coloration vert foncé faisant place à une coloration rouge violet; il se forme en même temps un sel manganeux.

La coloration rouge des permanganates persiste longtemps à froid. — A chaud, le permanganate peut être décomposé.

2. L'*acide sulfhydrique* et le *sulfhydrate d'ammoniaque* donnent un précipité de sulfure manganeux, mêlé de soufre.

3. Les réducteurs (acide sulfureux, sels ferreux, acide oxalique) décolorent instantanément la liqueur si les solutions sont acides, en formant un sel manganeux.

$$K_2MnO_4 + 2C_2H_2O_4 + 2H_2SO_4 = 4CO_2 + MnSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

(acide oxalique)

Cette réaction est utilisée dans l'analyse volumétrique pour le titrage du fer.

FER.

Fe=28.

Le fer est l'un des éléments les plus répandus dans la nature. On l'y rencontre spécialement

Digitized by Google

sous forme d'oxydes anhydres, *aimant, oligiste,* d'oxyde hydraté, *limonite,* etc., de sels, carbonate ferreux ou *sidérose,* silicates, etc., de sulfures, *pyrite, sperkise* ou *marcassite,* etc.

Dans les hauts fourneaux, on traite des mélanges de *minerais* oxydés, de charbon *réducteur* (généralement sous forme de *coke)* et de *fondants* et l'on obtient la *fonte* ou *fer carburé,* qui contient jusque 5 % de carbone.

Un traitement ultérieur fournit l'*acier* et le *fer marchand,* qui sont aussi du fer carburé. L'acier contient de 0,8 à 2 % de carbone; ce mot d'acier s'applique d'ailleurs à des corps de propriétés bien différentes. Le fer *aciéreux* et le fer *doux* contiennent moins de 0,8 de carbone pour cent.

133. — Réduction de l'oxyde de fer. — Fonte.

On prendra de l'oxyde ferrique, en poudre bien fine; on le mélangera intimement à du carbone pour le réduire et à un *fondant* (verre ou borax, si l'oxyde est pur; ou autres fondants convenables pour transformer les *gangues* en *scorie* fusible, si l'oxyde n'est pas pur). Ce mélange, indroduit dans un creuset réfractaire brasqué muni de son couvercle, est chauffé pendant une heure à la haute température d'un four à vent. On laisse refroidir en repos, et en cassant ensuite le creuset, on trouve un *culot* de *fonte* de fer sous la scorie vitreuse.

Digitized by Google

134. — Sulfate ferreux. — Chlorure ferreux. — Hydroxyde ferreux. — Sulfure ferreux.

Nous avons déjà obtenu le sulfate et le chlorure comme résidu de la préparation de l'hydrogène, en décomposant l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique par le fer; le sulfate ferreux a aussi été obtenu comme résidu de la préparation de l'hydrogène sulfuré (v. n° 22).

Une solution de sulfate ferreux sera précipitée par de la potasse caustique, ce qui donnera de l'hydroxyde ferreux, blanc, verdissant immédiatement au contact de l'air. Au bout de peu de temps la couleur se fonce, noircit et devient finalement brune : l'hydroxyde ferreux s'est transformé en hydroxyde ferrique ou sesquioxyde hydraté.

La solution de sulfate ferreux, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne un précipité noir de sulfure ferreux, insoluble dans un excès de réactif et dans les alcalis. Ce sulfure ferreux est soluble dans l'eau acidulée; il absorbe rapidement l'oxygène de l'air et *se vitriolise,* en se transformant en sulfate de fer. Si on veut l'isoler par filtration, il faut le laver avec de l'eau bouillie additionnée d'eau chargée d'acide sulfhydrique et avoir soin de couvrir l'entonnoir.

135. — Carbonate ferreux. — Bicarbonate ferreux.

Enfin, si la solution de sel ferreux est traitée

Digitized by Google

par du carbonate de potassium, il y a également double décomposition : il se précipite du carbonate ferreux, $FeCO_3$, blanc, insoluble dans un excès de réactif, mais s'altérant fort rapidement à l'air, en se transformant en hydroxyde ferrique.

Ce carbonate ferreux sera mis en suspension dans de l'eau (bouillie et refroidie), puis on fera passer dans cette eau un courant d'anhydride carbonique, qui dissoudra le carbonate ferreux (comparez à la préparation du n° 88). Cette réaction explique la présence du fer à l'état de *bicarbonate monoferreux dihydrique*, $FeH_2(CO_3)_2$, dans certaines eaux minérales dites *ferrugineuses acidules*.

136, — Chlorure ferrique. — Hydroxyde ferrique. — Oxyde ferrique.

On fera passer un courant de chlore bien sec sur de la tournure de fer placée dans un tube de verre chauffé sur une lampe à gaz. On obtiendra ainsi du chlorure ferrique, Fe_2Cl_6, sous forme de sublimé en paillettes brun verdâtre, à aspect métallique.

On peut obtenir une solution de chlorure ferrique en décomposant de l'eau régale par du fer métallique, ou en dissolvant de l'hydroxyde ferrique dans de l'acide chlorhydrique.

La solution de ce chlorure ferrique, préci-

Digitized by Google

pitée par de la potasse ou de l'ammoniaque caustique, donne lieu à de l'hydroxyde ferrique, $Fe_2(HO)_6$, rouge brun, insoluble dans un excès de réactif.

En calcinant cet hydroxyde, on obtient l'*oxyde ferrique*, Fe_2O_3.

Nous l'avons aussi obtenu précédemment (v. n° 29), comme résidu de la calcination du sulfate ferreux, dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen.

137. — Caractères distinctifs des sels de fer.

a) SOLUTIONS FERREUSES.

Les solutions ferreuses ont une couleur vert de mer pâle et une saveur astringente (goût d'encre).

1. La *potasse caustique* y détermine un précipité blanc verdâtre d'hydroxyde ferreux, qui se fonce en couleur, noircit, puis devient finalement brun à l'air.

2. Le *carbonate de sodium* y produit un précipité blanc verdâtre de carbonate ferreux qui comme le précipité précédent, s'altère rapidement à l'air en se transformant finalement en hydroxyde brun.

L'*acide sulfhydrique* ne précipite point les solutions ferreuses acidulées d'un acide minéral.

4. Les *sulfures solubles (alcalins)* y produisent un précipité noir de sulfure ferreux, qui se vitriolise rapidement à l'air.

Digitized by Google

5. Le *ferrocyanure de potassium* y produit un précipité blanc ou blanc bleuâtre, *bleuissant très-rapidement* à l'air, de ferrocyanure double de fer et de potassium $(FeCy_6)FeK_2$.

6. Le *ferricyanure de potassium* y détermine un précipité bleu *(bleu de Turnbull)* de ferricyanure ferreux $(FeCy_6)_2Fe_3$, insoluble par l'acide chlorhydrique étendu.

7. Le *permanganate de potassium* est *décoloré* quand on le verse dans une solution ferreuse (par réduction du permanganate).

b) Solutions ferriques.

Coloration jaunâtre, brune ou rouge.

1. La *potasse caustique,* l'*ammoniaque* y déterminent un précipité brun d'hydrate ferrique, insoluble dans un excès de réactif.

2. Le *carbonate de sodium* en précipite de l'hydroxyde ferrique brun, avec dégagement de CO_2.

3. L'*hydrogène sulfuré* réduit les sels ferriques en sels ferreux avec *précipitation de soufre :*

$$Fe_2Cl_6+H_2S=2FeCl_2+2HCl+S$$

4. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* y donne un précipité noir de sulfure ferreux mêlé de soufre.

5. Le *sulfocyanure de potassium* est un des réactifs les plus sensibles et détermine une coloration rouge sang intense, même dans des solutions ferriques très-étendues et acidules.

Digitized by Google

6. Le *ferrocyanure de potassium* y produit un précipité bleu *(bleu de Prusse)* de ferrocyanure ferrique Fe_7Cy_{18} insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, soluble dans l'acide oxalique *(encre bleue)*, décomposable par les alcalis.

7. Le *ferricyanure de potassium* n'y détermine qu'une coloration brun foncé ou rougeâtre, *sans* donner de précipité.

8. La solution de *noix de galle* (tannin) y détermine un précipité noir bleuâtre *(encre ordinaire)*.

NICKEL.

Le nickel se rencontre dans la nature surtout sous forme de *nickéline*. NiAs.

La monnaie de nickel est faite d'un alliage de cuivre et de nickel (25 % de Ni).

138. — Obtention du métal par électrolyse.

Pour obtenir un dépôt homogène de nickel métallique, on se servira de solution ammoniacale de nickel, par exemple d'une solution de sulfate de nickel dans de l'ammoniaque (1 gr. de sel dans 10 centimètres cubes d'ammoniaque). Cette solution placée dans un verre à solution recevra les deux électrodes d'une pile de deux éléments Bunsen ou Leclanché. Au pôle charbon correspondra une électrode

Digitized by Google

de nickel et au pôle zinc l'électrode qu'il s'agit de recouvrir de nickel, par exemple, une lame de cuivre bien décapée et brillante.

Ces deux électrodes seront placées vis-à-vis l'une de l'autre et à peu de distance.

Après quelques minutes, on pourra déjà apercevoir le dépôt gris jaunâtre brillant de nickel.

139. — On préparera du chlorure de nickel en partant d'un alliage de cuivre et de nickel.

L'alliage sera dissous à chaud dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques gouttes d'acide nitrique. La solution obtenue sera évaporée presque à siccité; on ajoute alors quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de l'eau, puis on y fait passer un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à ce que la liqueur conserve une odeur prononcée de H_2S. Le cuivre est ainsi précipité à l'état de sulfure; on filtre rapidement et la liqueur filtrée est ensuite portée à l'ébullition pour en chasser tout l'acide sulfhydrique : on a ainsi une solution verte de $NiCl_2$.

140. — Caractères distinctifs des sels de nickel.

Solutions de couleur vert pomme, à réaction acide.

1. La *potasse* ou la *soude* caustique donne avec les solutions de nickel un précipité vert clair d'hydroxyde insoluble dans un excès de réactif, inaltérable à l'ébullition.

Digitized by Google

2. L'*ammoniaque* en petite quantité y produit un précipité verdâtre, soluble dans un excès de réactif en une solution bleu violacé. L'addition de potasse caustique à cette solution détermine un précipité vert d'hydroxyde.

3. Les *carbonates alcalins* donnent un précipité vert pomme de carbonate basique.

4. Le *carbonate d'ammoniaque* produit aussi un précipité soluble dans un excès de réactif pour donner une solution bleu verdâtre.

5. L'*acide sulfhydrique* ne précipite pas les solutions acides.

6. Le *sulfhydrate d'ammoniaque* donne un précipité noir, de sulfure de nickel, insoluble dans un excès de réactif; extrêmement peu soluble dans l'acide chlorhydrique.

7. Le *ferrocyanure de potassium* donne un précipité verdâtre pâle, insoluble dans HCl.

8. Le *cyanure* de potassium précipite en vert clair du cyanure de nickel, soluble dans un excès de réactif pour donner une solution brunâtre, d'où l'acide chlorhydrique reprécipite le cyanure de nickel, même si l'on fait bouillir.

9. Le *nitrite de potassium* ne précipite pas les solutions de nickel additionnées d'acide acétique.

Digitized by Google

ANNEXE

AUX DEUX PREMIERS CHAPITRES.

Observation. — Les exercices précédents, complément des études théoriques de chimie générale, sont aussi l'introduction à ceux de la chimie analytique. Cette dernière science ne faisant point partie des études préparatoires à la médecine, nous avons cru utile d'ajouter ici, à l'usage des étudiants de la candidature en sciences naturelles, quelques pages destinées à leur donner une idée de l'analyse qualitative et d'organiser pour eux quelques exercices pratiques, application des études précédentes, de manière à ce qu'ils ne restent point complètement étrangers à ce genre de recherches.

Quant aux étudiants en pharmacie et aux élèves-ingénieurs, pour lesquels l'étude de la chimie analytique fait l'objet de cours spéciaux, ils pourront passer directement aux manipulations qui font l'objet de la deuxième partie de ce manuel.

141. — Une substance minérale, naturelle ou artificielle, étant donnée, découvrir les bases qui entrent dans sa composition.

Quelques essais préliminaires, par voie sèche, se basant sur les caractères spéciaux que nous avons indiqués précédemment, sont

Digitized by Google

souvent fort avantageux pour se rendre rapidement compte de la nature de la substance à examiner; ainsi,

1° *En chauffant la substance dans un tube fermé à une extrémité,*

a) un dégagement d'eau annonce la présence de corps hydratés;

b) un dégagement de gaz combustible annonce la présence de matières organiques;

c) un dégagement de gaz avec odeur de laine brûlée décèle la présence de matières organiques azotées;

d) un dégagement d'oxygène annonce un chlorate, azotate, peroxyde de manganèse, oxyde de mercure, etc.

e) un dégagement de CO_2 annonce la présence de carbonates, etc.;

f) la couleur de certaines substances se fonce (minium, oxyde de zinc, sulfate de sodium, etc.) ou noircit (matières organiques);

g) si la matière donne un sublimé, ce sublimé fournira des indices utiles pour la reconnaissance de la matière examinée.

2° *En chauffant la matière dans un tube ouvert aux deux extrémités,* on obtient souvent des sublimés ou des gaz provenant de l'action de l'oxygène sur la substance et facilement reconnaissables (SO_2 annonce un sulfure, etc.).

3° *En chauffant, à la flamme de réduction d'un chalumeau, la matière mélangée de carbonate de sodium sur le charbon,* on obtient des *aréoles* ou *enduits* reconnaissables (Pb, Zn, Sb, etc.) ou des *globules métalliques* (Cu, Ag, Pb, Sb, etc.).

4° *En chauffant la matière sur une feuille de platine,* on constate la volatilité, la fusibilité, l'inflammabilité, les cendres, les phénomènes de coloration de la flamme, etc.

Mais si ces tâtonnements peuvent, dans beaucoup de cas, être fort utiles, ils ne peuvent cependant conduire, d'une manière sûre, à la solution de la question.

Pour arriver à ce résultat, il nous suffira de classer méthodiquement les réactions caractérisques que nous avons étudiées. Nous pouvons, notamment, nous fonder sur les réactions données par l'acide sulfhydrique et par les sulfures alcalins. Ainsi, l'*acide sulfhydrique* précipite certaines solutions métalliques acidulées et ne

Digitized by Google

précipite pas les autres, d'où deux grandes *classes* de métaux :

1re. Ceux dont les sulfures sont insolubles dans l'eau et indécomposables par les acides étendus.

2me. Ceux dont les sulfures sont solubles dans l'eau ou dans les acides dilués.

L'action du *sulfhydrate d'ammoniaque* (sulfures alcalins) permet de subdiviser la première de ces classes en deux *sections :*

a) métaux dont les sulfures se dissolvent dans le sulfhydrate d'ammoniaque : Sn, Sb, As, Au, Pt. *(section de l'arsenic.)*

b) métaux dont les sulfures ne se dissolvent point dans le sulfhydrate : Ag, Pb, Hg, Cu, Cd. *(section du plomb).*

La seconde classe se divise de même, par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, en deux *sections :*

c) la première renfermant les métaux à sulfures insolubles dans l'eau, mais solubles dans les acides étendus.

d) la seconde renfermant les métaux à sulfures solubles dans l'eau pure.

La section *c)* comprend à la fois des métaux, c_1, dont les solutions sont précipitées par le sulfhydrate à l'état d'oxydes, Cr et Al, et d'autres métaux, c_2, dont les précipités obtenus par ce même réactif sont des sulfures : Zn, Mn, Fe, Ni et Co. *(section du fer).*

Enfin, l'action du *carbonate de sodium* permet de subdiviser la section *d* en deux groupes :

d_1) métaux dont les solutions sont précipitées par le carbonate de sodium : Ba, Sr, Ca et Mg *(section des alcalino-terreux).*

d_2) métaux dont les solutions ne sont point précipitées par les carbonates alcalins : K, Na, Li et Am *(section des alcalins).*

Digitized by Google

Voici, sous forme de tableau, cette division des métaux.

PRÉCIPITÉS PAR H_2S DANS LES SOLUTIONS ACIDULÉES		NON PRÉCIPITÉS PAR H_2S.		NON PRÉCIPITÉS PAR H_2S, NI PAR LE SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE.	
dans le sulfhydrate, les sulfures sont :		précipités par le sulfhydrate à l'état :		précipités par les carbonates alcalins.	non précipités par les carbonates alcalins.
solubles.	insolubles.	d'oxyde.	de sulfure.		
a	b	c_1	c_2	d_1	d_2
Sn, Sb, As, Au, Pt.	Ag, Pb, Hg. Cu, Cd.	Cr, Al.	Zn, Fe, Mn, Ni, Co.	Ca, Sr, Ba, Mg.	K, Na, Am.

Cela établi, nous donnons ci-après quelques tableaux résumant les réactions principales des divers métaux rangés par section.

—

Abréviations. — Dans les tableaux qui vont suivre, on a parfois employé les abréviations suivantes :

ppté. au lieu de *précipité.*
insol. — *insoluble.*
sol. — *soluble.*
exc. — *excès.*
R. — *réactif.*

Digitized by Google

I. Réactions principales des solutions métalliques de la SECTION DE L'ARSENIC.

SOLUTIONS	ACIDE SULFHYDRIQUE	LAME DE ZINC	RÉACTIONS PARTICULIÈRES
stanneuses.	précipité brun marron.	précipité d'étain, soluble dans HCl.	le chlorure d'or est réduit avec précipitation de pourpre de Cassius.
stanniques.	— jaune sale.	id.	pas d'action sur le chlorure d'or.
antimonieuses.	— orangé rouge.	précipité noir, insoluble dans HCl.	à l'appareil de Marsh.
arsénieuses.	— jaune clair.	précipité brun d'As; ce précipité, chauffé au chalumeau, donne fumées blanches et odeur alliacée.	id.
arséniques.	— blanc jaunâtre.		id.
auriques.	— noir.	précipité brun d'or, soluble dans l'eau régale.	le sulfate ferreux réduit à froid le chlorure d'or.
platiniques.	— noir brun.	précipité noir de Pt, soluble dans l'eau régale.	avec le sulfate ferreux, réduction à chaud de noir de Pt.

Digitized by Google

II. Réactions principales des solutions

SOLUTIONS	ACIDE sulfhydrique	POTASSE CAUSTIQUE	AMMONIAQUE	CARBONATE d'ammoniaque en excès
argentiques.	précipité noir.	précipité brun, insoluble dans excès de R.	précipité blanc, soluble dans exc. de R.	précipité blanc jaunâtre, sol.
plombiques.	précipité noir.	précipité blanc, sol. exc. R.	précipité blanc, insol. exc. R.	précipité blanc insol.
mercureuses.	précipité noir.	précipité noir, insol. exc. R.	précipité noir, insol. exc. R.	précipité gris.
mercuriques.	précipité blanc, devenant jaune, puis noir.	précipité jaune, insol. exc. R.	précipité blanc, insol. exc. R.	précipité blanc.
cuivreuses.	précipité noir.	précipité jaune, insol. exc. R.	solution incolore bleuissant à l'air.	solution incolore bleuissant à l'air.
cuivriques.	précipité noir.	précipité bleu, insol. exc. R., noircissant à chaud.	précipité bleu, sol. exc. R. en liquide bleu.	précipité vert bleu sol. bleu.
cadmiques.	précipité jaune.	précipité blanc, insol. exc. R.	précipité blanc, sol. exc. R.	précipité blanc, insol.

Digitized by Google

métalliques de la SECTION DU PLOMB.

ACIDE CHLORHYDRIQUE	LAME DE fer, zinc ou cuivre	RÉACTIONS PARTICULIÈRES
précipité blanc, soluble dans ammoniaque.	dépôt d'Ag blanc.	fondu sur le charbon avec Na_2CO_3, on obtient un globule métallique blanc. Le K_2CrO_4 donne un précipité rouge.
précipité blanc, insoluble dans ammoniaque.	dépôt noir sur le zinc.	précipité en blanc par H_2SO_4. » en jaune par K_2CrO_4.
précipité blanc, noircit dans l'ammoniaque.		précipité verdâtre par KI.
0	dépôt gris blanc de Hg sur le cuivre.	précipité rouge par KI.
0	dépôt de cuivre sur le fer.	les composés de cuivre colorent la flamme en vert; avec les solutions cuivriques, le K_4FeCy_6 donne un précipité brun marron.
0		
0	lamelles grises.	

Digitized by Google

III. Réactions principales des solutions

SOLUTIONS	COULEUR de la SOLUTION	SULFHYDRATE d'ammoniaque	POTASSE CAUSTIQUE	AMMONIAQUE
chromiques.	verte ou violette.	précipité verdâtre d'hydroxyde.	précipité vert, solub. exc. R. en vert.	précipité gris verdâtre, légèrement solub. exc. R.
aluminiques.	incolore.	précipité blanc d'hydroxyde.	précipité blanc, sol. exc. R.	ppté blanc, insol. exc. R.
zinciques.	incolore.	précipité blanc de sulfure, insol. exc. R.	précipité blanc, sol. exc. R.	ppté blanc, sol. exc. R.
ferreuses.	vert clair.	précipité noir, insol. exc. R.	précipité blanc, verdissant, puis devenant noir, puis brun.	comme avec la potasse caustique.
ferriques,	jaune rouge.	précipité noir.	précipité brun, insol. exc. R.	id.
manganeuses.	rose clair.	précipité chair.	précipité blanc, puis jaune, enfin brun.	id.
nickéliques.	verte.	précipité noir.	précipité vert, insol. exc. R.	précipité vert, sol. exc. R. en solution violacée
cobaltiques.	rouge.	précipité noir.	précipité bleu verdâtre altérable, devenant brun, ins. exc. R.	ppté bleu verdâtre, solution rouge bleuâtre dans un grand exc. de R.

Digitized by Google

métalliques de la SECTION DU FER.

GARBONATE d'ammoniaque	Ferrocyanure de potassium	Ferricyanure de potassium	RÉACTIONS PARTICULIÈRES
précipité vert clair. sol. grand exc. R.			les composés de Cr chauffés sur une lame de Pt avec Na_2CO_3 et nitre donnent une masse fondue *jaune*, soluble.
précipité blanc, insol. exc. R.			
précipité blanc, sol. exc. R.			la solution dans la potasse caustique est précipitée en blanc par H_2S.
précipité blanc, puis vert, puis noir, enfin brun.	ppté blanc, bleuissant de suite à l'air.	ppté bleu de Turnbull	
précipité brun d'hydroxyde.	ppté bleu de Prusse.	la solution devient brune ou verdâtre.	le sulfocyanure de potassium y produit une coloration rouge sang.
précipité blanc, insol. exc. R.			les composés de Mn chauffés sur une lame de Pt avec Na_2CO_3 et nitre donnent une masse fondue *verte*, soluble.
précipité vert pomme, soluble exc. R. en bleu verdâtre.			
précipité rouge, sol. exc. R.			colore en bleu la perle de borax.

Digitized by Google

IV. Réactions principales des solutions des métaux ALCALINO-TERREUX.

SOLUTIONS	CARBONATE DE SODIUM	SULFATE DE CALCIUM	OXALATE D'AMMONIAQUE	PHOSPHATE DE SODIUM AMMONIACAL	COLORATION DONNÉE A LA FLAMME
barytiques.	précipité blanc.	précipité blanc.	précipité blanc dans les solutions concentrées, rien dans les solutions étendues.	précipité blanc.	jaune vert.
strontiques.	— blanc.	— blanc, lent à se former.	précipité blanc.	— blanc.	rouge carmin.
calciques.	— blanc.	o	— blanc.	— blanc.	rouge orangé.
magnésiques.	— blanc. en l'absence de sels ammoniques.	o	o en présence de sels ammoniques.	— blanc, en présence de sels ammoniques.	o

Digitized by Google

V. Réactions principales des solutions des MÉTAUX ALCALINS.

SOLUTIONS CONCENTRÉES	POTASSE CAUSTIQUE OU CARBONATE DE SODIUM	ACIDE TARTRIQUE	PERCHLORURE DE PLATINE	MÉTA-ANTIMONIATE DE POTASSIUM	COLORATION DONNÉE A LA FLAMME
potassiques.	o	précipité blanc.	précipité jaune.	o	violacée.
sodiques.	o	o	o	précipité blanc.	jaune.
ammoniques.	dégagement d'AzH_3, à l'ébullition.	précipité blanc.	précipité jaune.	o	o

Digitized by Google

de l'acide chlorhydrique [illegible]
la recherche de l'élément acide, déterminer un
même aussi un précipité léger de soufre ; mais n
que la liqueur d'essai est acide et alors le précipité
l'acide chlorhydrique ne peut provenir que de la présence
taux Hg, Ag, Pb, ainsi que le renseigne le tableau.

Ce précipité étant séparé de la liqueur acidifiée, on fait passer dans celle-ci un courant d'acide sulfhydrique, ou bien on y ajoute

Digitized by Google

TABLEAU

La solution neut

Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba

Na	K	Mg	Ca	Sr	Ba

qui, saturée par AmHO, es

...onate d'ammoniaque, Am_2CO_3, additionné d'un ...ue, pour séparer à l'état de carbonates le Ba, le Sr, ...*section des alcalino-terreux,* tandis que le Mg, en ...s sels ammoniques, n'est pas précipité et reste dans la liqueur finale avec les métaux *alcalins* K, Na et Am.

Pour découvrir le magnésium dans cette liqueur contenant les métaux alcalins, on précipitera la liqueur claire ammoniacale par

Digitized by Google

le phosphate sodique et l'on obtient ainsi un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien, $MgAmPhO_4$, s'il y a du magnésium. Remarquons cependant que le précipité n'est pas toujours un indice certain de la magnésie, mais qu'il peut arriver que ce soit un sel de baryum ou de calcium : en effet ces métaux alcalino-terreux, séparés à l'état de carbonates dans une solution ammoniacale, ne sont pas complètement précipités. Une partie, minime, il est vrai, de ces carbonates peut passer en solution et se retrouve dans le précipité de phosphate. Aussi doit-on toujours, surtout pour ce précipité, y caractériser la présence du magnésium par les réactions ordinaires.

De plus, pour remédier à cette incertitude, on divisera la liqueur en deux ou trois parties pour y rechercher le magnésium et pour l'isoler complètement, soit par une calcination, comme nous l'indiquons au tableau I, soit par une addition d'eau de baryte, ce qui précipite la magnésie et la chaux, s'il y en a. La solution saturée d'acide sulfurique dilué et filtrée sert alors pour la recherche des alcalis.

Enfin, la recherche de l'ammonium se fait en opérant sur la substance primitive ou sur la solution primitive, d'après les caractères distinctifs déjà indiqués.

Remarquons que, comme tous les métaux ne sont pas rassemblés dans une même substance, la séparation méthodique marche assez vite et n'est point aussi longue qu'elle le paraît à première vue. Il faut, pour avoir des résultats certains et rapides, avoir soin de *bien séparer les liqueurs d'avec les précipités* et de *bien laver* ceux-ci, afin d'avoir des séparations nettes par section. On n'essayera un réactif nouveau que quand l'action du réactif précédent sera *bien épuisée*. Autant que possible, on opèrera sur des solutions assez concentrées, et, comme tout excès de réactif peut être nuisible, on prendra pour règle de ne les *ajouter que goutte par goutte*.

142. — Procéder à la recherche de l'élément acide d'une substance.

Les réactions que l'on a déjà faites pour arriver à la détermination des bases, ont déjà fourni des renseignements spéciaux fort utiles pour la recherche de l'acide.

Digitized by Google

Ainsi, la dissolution par les acides, ou l'addition d'acide chlorhydrique pour aciduler la solution a pu produire une effervescence de gaz anhydride carbonique, d'anhydride sulfureux, d'acide sulfhydrique, qui annonce la présence de carbonates, sulfites ou sulfures; un dépôt de soufre annoncerait des polysulfures ou des hyposulfites.

La précipitation par l'acide sulfhydrique, aura déjà isolé l'arsenic des arsénites et des arséniates, l'antimoine des antimoniates, l'étain des stannates, etc. à l'état de sulfures. L'addition de sulfhydrate d'ammoniaque aura, d'autre part, permis d'isoler le chrome des chromates, l'aluminium des aluminates à l'état d'hydroxyde, le manganèse des manganates à l'état de sulfure, etc.

De plus, la connaissance des bases dissoutes simplifie la découverte des acides par suite de certaines incompatibilités : ainsi, une solution acide contenant de l'argent ne contiendra point d'acide chlorhydrique, une solution contenant du baryum ne contiendra point d'acide sulfurique, etc.

On voit ainsi, qu'avec un peu d'attention et d'habitude, la recherche de l'acide est considérablement simplifiée quand elle est précédée de la recherche des bases; cependant, malgré cela, elle est encore souvent assez longue, parce qu'il n'existe point, pour cette recherche, de méthode d'*élimination générique* analogue à celle que nous avons suivie pour les bases.

La substance dont il faut déterminer les acides, sera mise en solution de la même manière que pour la recherche des bases, en ayant bien soin de séparer tout ce qui est soluble dans l'eau pure, avant de soumettre à l'action de l'acide, ce qui donnera une dissolution à essayer à part; les résidus non solubles dans les acides, s'il y en a, seront fondus avec du carbonate de sodium et du nitre pour donner une troisième solution à examiner séparément.

Pas n'est besoin de dire, que si l'on a opéré la solution par l'acide chlorhydrique, un chlorure ne pourra être décélé et que, pour le trouver, il faudra faire une recherche spéciale.

La présence des métaux pouvant gêner, on fera bien de les éliminer en grande partie par l'hydrogène sulfuré ou le sulfhydrate

Digitized by Google

d'ammoniaque ; la séparation faite, on ajoute quelques gouttes d'acide et on fait bouillir pour se débarrasser de l'acide sulfhydrique. On peut aussi enlever l'excès de cet acide en agitant le liquide avec du carbonate de plomb pur.

La solution à examiner sera divisée en plusieurs portions qui seront soumises successivement à divers réactifs, spécialement nitrate de baryum, nitrate d'argent, chlorure ferrique, etc.

Voici, sous forme de tableaux, un résumé des réactions qui se produisent avec les sels qui se présentent le plus fréquemment.

Réactions principales avec le nitrate d'argent.

Le *nitrate d'argent* produit, dans les solutions neutres, des précipités qui, si on acidule d'acide nitrique,		
se dissolvent. (Ces précipités sont également solubles dans l'ammoniaque),	**ne se dissolvent pas.** Ces précipités, traités par l'ammoniaque, sont **solubles.**	**insolubles.**
précipité blanc	*blancs* CHLORURES, ce précipité se dissout aussi dans le KCy.	*jaune,* IODURES.
PYROPHOSPHATES		
précipité jaunâtre	BROMURES, id.	*noir,* SULFURES. $HAzO_3$ concentré ou chaud le décompose, en laissant souvent le soufre inattaqué.
PHOSPHATES	CYANURES, id., se dissout dans $HAzO_3$ bouillant.	
ARSENITES.		
précipité rouge	SULFOCYANURES, légèrement soluble dans $HAzO_3$ bouillant.	
ARSENIATES.		

Digitized by Google

Réactions principales avec le nitrate de baryum.

Le *nitrate de baryum* donnant, dans la solution neutre, un précipité ***blanc***.

Ce précipité, traité par l'*acide chlorhydrique,* fournit

une solution qui a lieu avec effervescence à froid, de CO_2	**une solution** qui a lieu avec effervescence faible à chaud, de SO_2	**une solution** qui a lieu sans effervescence.	**un résidu.**
CARBONATES. BICARBONATES.	SULFITES. BISULFITES. HYPOSULFITES, ces derniers, avec dépôt de soufre. — L'odeur piquante de SO_2 est facile à reconnaître.	BORATES; la matière, mêlée d'acide sulfurique et d'alcool, donne une flamme colorée en vert, si l'on enflamme cet alcool. PHOSPHATES; la solution précipite le molybdate d'ammoniaque en jaune.	SULFATES.

Réactions principales du chlorure ferrique.

Avec les solutions ci-dessous, ce réactif, qui ne doit pas contenir d'acide chlorhydrique libre, donne un *précipité* ou simplement une *coloration*.

rouge,

SULFITES,
SULFOCYANURES, (même en présence de HCl.)
ACÉTATES,
FORMIATES,
SUCCINATES, (rouge jaunâtre).

brunâtre à *jaunâtre.*

CARBONATES (avec dégagement de CO_2).
FERRICYANURES.
CITRATES.
OXALATES.
BENZOATES, brun rosé.

bleu,

FERROCYANURES.

noir,

SULFURES ALCALINS.
TANNIN.

Au moyen des réactions indiquées dans ces tableaux, on n'obtient guère que des *éliminations spécifiques* et les opérations qui conduisent au résultat sont assez longues et d'autant plus difficiles que la substance à analyser contient un mélange d'acides plus complexe.

Dans son *Introduction à la chimie moléculaire,* p. 768, PERSOZ a dressé un tableau dichotomique des plus utiles pour la recherche de l'élément acide d'un sel inorganique.

Ce tableau, entre les mains d'un chimiste un peu habitué, conduit vite au résultat cherché; c'est pour ce motif que nous l'avons transcrit, (tableau II).

Digitized by Google

élémen

xtrait

. . . . .

pre . . .

apeurs rouge

— Une soluti

e . . . . .

e . . . . .

re . . . .

e de chlore, d

ur nitreuse

urs rutilante

. . . . .

Digitized by Google

Digitized by Google

Deuxième partie.

CHIMIE ORGANIQUE.

Nous prendrons, comme point de départ de nos exercices, des *principes immédiats* que l'on peut aisément retirer de produits du règne végétal ou du règne animal et nous soumettrons ces corps à des réactions diverses, afin d'arriver à préparer la plupart des corps intéressants de la chimie organique.

143. — Glucose, glycose. — Dextrose.

Le miel sécrété par les abeilles contient de la glucose cristallisable, dextrose, et de la glucose incristalisable, lévulose. Souvent le miel présente un aspect laiteux par suite de la cristallisation spontanée de cette *dextrose;* on conçoit que pour obtenir ce corps, il suffise d'étendre du miel (le plus grenu et le plus blanc, est le meilleur pour cet usage) sur une brique poreuse ou sur une plaque de plâtre, qui absorbera toute la partie fluide, tandis qu'un résidu solide, plus ou moins cristallin, de glucose naturelle, spécialement de dextrose,

Digitized by Google

$C_6H_{12}O_6$, recouvre la plaque poreuse. On peut purifier par un lavage avec de l'alcool froid qui dissout la lévulose et laisse la dextrose intacte.

144. — Fécule.

La fécule de pommes de terre, $C_6H_{10}O_5$, est un hydrate de carbone que l'on retire aisément de la pomme de terre : il suffit pour cela de râper ce tubercule au-dessus d'un tamis et de laver ensuite la pulpe ainsi produite sous un courant d'eau. Cette eau entraîne à travers les mailles du tamis les petits granules (90 jusqu'à 185 millièmes de millimètre) de matière amylacée et s'écoule avec un aspect laiteux, tandis que les débris de cellules de la pomme de terre restent sur le tamis. Un simple repos permet à la fécule, insoluble dans l'eau, de se déposer; ce dépôt formé, on décantera l'eau, qu'on pourra remplacer par de l'eau nouvelle, pour opérer un lavage de la fécule, si cela est jugé nécessaire.

Cette fécule sera placée sur du papier joseph pour enlever l'excès d'eau, puis sera desséchée à l'air, à douce température.

Si l'on vient à faire chauffer, en agitant, de l'eau tenant en suspension de la fécule, cette eau perd vite son aspect laiteux, la fécule *semble* se dissoudre et on obtient de l'*empois*.

Expériences. Réaction avec l'iode. — On prendra une tranche

Digitized by Google

très-mince de pomme de terre, on l'examinera au microscope, puis on l'examinera de nouveau après addition d'iode. — On gonflera à froid de la fécule en l'agitant bien avec une solution de potasse caustique diluée au centième.

145. — Sucre de fécule. Glucose.

On peut obtenir de la glucose artificielle, semblable à la dextrose du miel, en hydratant la fécule de pomme de terre, ainsi que cela se fait dans l'industrie.

Pour cela, on prendra une eau acidulée du vingtième de son poids d'acide sulfurique et on portera à l'ébullition; on versera dans ce liquide bouillant, sous forme d'un mince filet, de la fécule tenue en suspension dans de l'eau froide et on continuera à faire bouillir quelque temps. La fécule se transforme rapidement en dextrine, puis en glucose (sucre de fécule); la fécule est tout à fait transformée dès qu'une goutte de solution d'iode ne bleuit plus la liqueur (réaction de l'amidon) et que l'alcool n'y forme plus de précipité (réaction de la dextrine). La saccharification étant complète, on éloignera l'acide sulfurique par une saturation au moyen de craie en poudre, et ayant séparé par filtration le sulfate de calcium et la craie en excès, on pourra faire évaporer au bain-marie le liquide jusque consistance sirupeuse et mettre à cristalliser.

Cette dernière partie de l'opération est très lente, surtout si l'on opère sur de petites quan-

Digitized by Google

tités; on se bornera à obtenir une solution de glucose dans l'eau.

Par suite de la solubilité partielle du sulfate de calcium, la glucose ainsi produite contient toujours une quantité suffisante de ce sel pour conserver un goût particulier.

146. — Amidon. — Gluten.

L'extraction de l'amidon des céréales peut se faire aisément. On fera d'abord une pâte solide de farine et d'eau; puis en malaxant un petit pâton de cette pâte sous un courant d'eau, au-dessus d'un tamis, on remarque que l'eau prend une apparence laiteuse : elle entraîne à travers le tamis les granules d'amidon (plus petits que ceux de la fécule) qui se déposent au fond du vase placé en dessous. Le *gluten,* matière albuminoïde, reste sur le tamis et peut être rassemblé en une masse agglutinée, privée d'amidon.

Quant à l'amidon déposé sous l'eau, il n'y aura plus qu'à le placer, après décantation, sur du papier joseph pour absorber l'excès d'eau, puis à faire sécher avec précaution.

On fera avec cet amidon de l'*empois* comme avec la fécule.

On pourra obtenir ainsi l'amidon des diverses céréales.

L'examen au microscope des produits obtenus, en utilisant ou non la réaction avec l'iode,

Digitized by Google

permettra de distinguer la forme des granules, leur diamètre, etc., fort variables suivant l'espèce des céréales dont la matière amylacée a été extraite.

147. — Saccharose. — Sucre interverti, dextrose et lévulose.

Le sucre saccharose proprement dit, $C_{12}H_{22}O_{11}$, s'extrait spécialement de la canne à sucre et de la betterave.

Le commerce le fournit très pur, à l'état de sucre blanc, ou de cristaux incolores de sucre candi.

On fera une solution aqueuse de 10 parties saccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, dans 100 parties d'eau qu'on acidulera de 1,5 parties d'acide sulfurique, ou de 3 parties d'acide chlorhydrique. On fera ensuite chauffer au bain-marie, pour éviter la coloration sous l'influence d'une température trop élevée. Au bout de vingt à vingt-cinq minutes, la réaction est finie.

$$\underset{\text{sucre saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{lévulose}}{C_6H_{12}O_6}$$

Le saccharose a absorbé une molécule d'eau pour se transformer en *sucre interverti,* qui n'est qu'un mélange de dextrose et de lévulose.

On peut séparer ces deux glucoses. Pour cela, on ajoute à la solution intervertie 100 centimètres cubes de lait de chaux (1 partie de chaux vive et 20 parties d'eau) et on agite pen-

Digitized by Google

dant quelques minutes. On obtient une masse pâteuse, que l'on exprime à travers un linge.

Dans le résidu solide se trouve la *lévulose* combinée à de la chaux et le liquide emporte la *dextrose* combinée à la même base, *glucosate de chaux.*

En prenant le résidu solide et neutralisant avec soin la chaux par une solution d'acide oxalique, on obtiendra un précipité d'oxalate de chaux qu'on pourra séparer de la solution, qui contiendra la lévulose. On peut concentrer cette glucose, mais non la faire cristalliser, puisque la lévulose est incristallisable.

On pourrait isoler de même la dextrose : on précipitera la chaux à l'état de carbonate par l'action d'un courant d'anhydride carbonique, qui décompose le glucosate et la dextrose reste en solution.

Expériences. On chauffera un fragment de sucre ou d'un autre hydrate de carbone sur une lame de platine et l'on observera la fusion, puis la coloration (caramélisation) et ensuite le boursouflement et la transformation en gaz très-odorants, combustibles et enfin la combustion complète du carbone d'abord formé.

On pourra encore démontrer la présence du charbon dans le sucre en prenant un peu de sucre pulvérisé, puis mélangé d'oxyde de cuivre, chauffant ce mélange dans un tube à expérience muni d'un tube de dégagement qui pourra servir à conduire le gaz produit dans de l'eau de chaux; cette eau sera troublée par l'anhydride carbonique. L'eau produite se condensera sur la partie froide du tube et il restera du cuivre métallique réduit.

148. — Lactose, lactine, sucre de lait.

Le *sucre de lait, lactose,* est aussi un sucre **saccharose.**

Digitized by Google

On le retire du lait.

Le lait, liquide opalescent, tient en suspension des globules formés de matière grasse (beurre) qui, par le repos, dans un lieu frais viennent à la surface pour former la couche de *crême*. Le *lait écrémé* en dessous contient, outre un peu de matière grasse en émulsion, divers produits solubles (certains sels, caséine et sucre de lait).

Pour en retirer le sucre de lait, on prendra ce lait écrémé que l'on fait cailler par l'addition de quelques gouttes d'acide sulfurique étendu, ou de *présure ;* la *caséine,* matière albuminoïde, devenue ainsi insoluble est séparée par le filtre et le liquide clair qui passe, vulgairement appelé *petit-lait* ou *sérum,* est évaporé jusqu'à consistance suffisante pour laisser cristalliser du *sucre de lait* brut en petits cristaux irréguliers, qu'on pourra purifier en le redissolvant dans de l'eau, décolorant la solution au moyen de noir animal et faisant cristalliser de nouveau.

149. — Mannite.

La *manne* des pharmacies est un suc concret, fourni par plusieurs variétés de frênes; elle contient de la mannite, $C_6H_8(OH)_6$ (alcool hexa-atomique), du sucre et de la dextrine.

Parmi les différentes sortes commerciales, c'est la *manne en larmes* qui contient le plus

Digitized by Google

de mannite (50 à 60 %), et par suite, c'est elle que l'on emploie pour en extraire cette substance.

Pour cela, on prendra une partie de manne que l'on traitera par une partie d'alcool à 85 % bouillant, on décante puis on laisse refroidir la liqueur claire. La *mannite* cristallise par le refroidissement.

Pour retirer toute la mannite, on devra répéter cinq ou six fois ce traitement.

Cette substance a une saveur douce, sucrée comme les sucres; c'est pour cette raison que, dans le tableau du n° suivant, nous renseignons les réactions de ce sucre alcool, à côté de celles des saccharoses et des glucoses.

150. — Caractères distinctifs des divers sucres.

Voici un tableau qui permettra de comparer, d'un seul coup d'œil, les principales réactions et propriétés des matières sucrées.

Digitized by Google

Réactions principales des substances sucrées.

DÉSIGNATION.	ÉTAT.	EAU de cristallisation.	SOLUBILITÉ DANS 100 PARTIES.				LA LIQUEUR DE FEHLING EST	LA LUMIÈRE POLARISÉE EST DÉVIÉE.	RÉACTIONS PARTICULIÈRES.
			EAU		ALCOOL				
			froide.	bouillante.	froid.	bouillant.			
GLUCOSE ou DEXTROSE (sucre de raisins).	cristaux mamelonnés.	1 aq.	84.	extr. sol.	2.	20.	réduite.	à droite 56°.	brunit avec la potasse caustique, fermente directement.
LEVULOSE.	incristallisable.		très sol.		peu sol.		réduite.	à gauche.	résiste plus à la fermentation que la dextrose.
SUCRE INTERVERTI.	id.						réduite.	à gauche 25°.	
INOSITE.	cristaux aiguillés.	2 aq.	15.	très sol.	insol.	2.	pas réduite.	0.	ne fermente pas.
SACCHAROSE (sucre de cannes).	cristaux durs.		300.	très sol.	insol.		pas réduite.	à droite 73°,8.	noircit par H_2SO_4 concentré; l'acide étendu donne du sucre interverti; ne fermente pas directement.
LACTOSE (sucre de lait).	id.	1 aq.	20.	40.	insol.		réduite.	à droite.	noircit par H_2SO_4 et brunit par la potasse caustique.
MANNITE (sucre-alcool).	cristaux aiguillés.		16.	très sol.	0,06.	soluble.	pas réduite.	0.	

Digitized by Google

151. — Cellulose, papier parchemin. — Nitrocellulose, cellulose nitrée, pyroxyline, fulmicoton, coton-poudre. — Collodion.

Le cellulose, comme son nom l'indique, forme une partie constituante des cellules végétales. La moelle de sureau, la ouate (coton), le papier Berzélius (papier à filtrer ne laissant pas ou presque pas de cendres à l'incinération), le vieux linge sont formés de cellulose presque pure.

La composition de la cellulose est la même que celle de l'amidon ou de la dextrine, $C_6H_{10}O_5$ ou $nC_6H_{10}O_5$.

Le papier, formé par de fines brindilles entrelacées de cellulose bien feutrée, subit, au contact de l'acide sulfurique, une transformation qui lui donne l'aspect et la résistance à la rupture du parchemin ordinaire; aussi, le papier ainsi transformé a-t-il reçu le nom de *papier-parchemin* ou *parchemin végétal*.

Pour l'obtenir, il suffit de plonger le papier, pendant une à deux minutes, dans un mélange refroidi, marquant 57°B, de deux volumes d'acide sulfurique et un volume d'eau, de laver ensuite pour éloigner complètement l'acide et de sécher.

Le papier parchemin est souvent utilisé dans les laboratoires comme paroi membraneuse, pour les expériences d'osmose et de dialyse.

Digitized by Google

Si l'on fait réagir à froid sur de la cellulose, (ouate, par exemple), de l'acide nitrique fumant, on obtient un dérivé nitré dans lequel un certain nombre d'atomes d'hydrogène de la cellulose, $C_6H_{10}O_5$, a été remplacé par autant de molécules de (AzO_2). Le produit est désigné sous le nom de pyroxyline ou coton-poudre, etc. et est un mélange de cellulose dinitrée $C_6H_8(AzO_2)_2O_5$ et de cellulose trinitrée $C_6H_7(AzO_2)_3O_5$.

Voici comment il faut s'y prendre pour avoir du coton-poudre facilement soluble dans un mélange d'alcool et d'éther.

On prend 20 gr. d'ouate bien blanche, on la divise en touffes de la grosseur d'une noix, que l'on immerge pendant huit à dix minutes, à 70° C, dans un mélange de 500 grammes de nitrate de potassium bien desséché et de 100 grammes d'acide sulfurique à 66°; on lave ensuite à très grande eau, jusqu'à ce que le coton-poudre ne présente plus la moindre réaction acide au papier de tournesol.

Le coton-poudre préparé de la sorte servira à faire du *collodion :* pour cela, on fera un mélange de 100 grammes d'alcool à 90° et de 30 grammes d'éther (oxyde d'éthyle) d'une densité de 0,720 et on y mettra 2 gr. coton-poudre. Au bout de quelque temps, on obtiendra une solution mucilagineuse, qui est le

Digitized by Google

collodion employé à divers usages en médecine.

On utilise en photographie un collodion composé de parties égales d'alcool à 90° et d'éther à 62° (d. 0,74) et ne tenant que un pour cent de fulmi-coton en solution.

152. — Fermentation du glucose. — Alcool éthylique, alcool ordinaire, esprit de vin.

Une solution de sucre glucose étant additionnée d'un peu de levure de bière et abandonnée à une température convenable, on observe, au bout de quelque temps, la formation d'une écume et la production de bulles de gaz; la liqueur finit par perdre sa saveur *sucrée* et par acquérir une odeur *vineuse*.

On prendra 30 gr. de sucre glucose, dissous dans 200 centimètres cubes d'eau, qu'on additionnera de 20 centimètres cubes de levure fraîche. On maintiendra la température de 25 à 30°. Sous l'influence de la levure, le sucre glucose se dédouble en alcool et en anhydride carbonique, que l'on pourra recueillir si l'on opère la fermentation dans une cornue munie d'un tube de dégagement aboutissant sous une cloche.

$$C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$$

Tel est le résultat de la *fermentation alcoolique*. Le dédoublement est toujours accompagné de la production d'un peu de glycérine,

Digitized by Google

d'acide succinique, etc. (94 °/₀ de glucose, à peu près, se dédoublent en alcool et 6 °/₀ servent pour les autres produits).

Après un certain temps, le mouvement de fermentation s'arrête; il n'y a plus de sucre dans la liqueur, mais de l'alcool mélangé de plus ou moins d'eau.

On prendra ce liquide et on le distillera dans une cornue munie d'un réfrigérant de Liebig (fig. IX).

Le produit de cette distillation est de l'alcool aqueux qu'on pourra concentrer par des distillations successives en ne recueillant chaque fois que la première partie du liquide distillé. On ne pourrait, cependant, par ce procédé, débarrasser l'alcool de toute son eau : il en reste toujours 4 à 5 °/₀.

Pour arriver à avoir de l'alcool absolu, on peut mettre dans l'alcool aqueux du carbonate de potassium solide. Ce sel absorbe rapidement l'eau et se dissout; on voit, alors, se former deux couches dans le liquide : l'une, inférieure, de solution de carbonate de potassium, l'autre, d'alcool; de sorte qu'avec une quantité suffisante de sel de potassium on peut, en répétant plusieurs fois le traitement, enlever toute l'eau de l'alcool. On enlèvera la couche supérieure et on la distillera pour obtenir l'*alcool absolu*. C'est cet alcool qu'on appelle

Digitized by Google

alcool éthylique, hydrate d'éthyle, hydroxyde d'éthyle, ou aussi *alcool vinique, alcool ordinaire,* ou *esprit de vin.*

153. — Diastase. — Bière. — Alcool obtenu par la distillation de la bière ou du vin.

La germination des grains est accompagnée d'une modification dans la nature des composants de ces grains et il se développe un principe azoté, plus ou moins complexe, désigné sous le nom de *diastase.* La diastase jouit de la propriété de faire passer l'amidon à l'état de glucose. C'est de cette manière que le grain, employé à la fabrication de la bière et des eaux-de-vie, est *saccharifié* dans la cuve-matière des brasseurs et des distillateurs. De la levure de bière, ajoutée ensuite à la liqueur sucrée ainsi obtenue, y produit la fermentation alcoolique et on peut retirer l'alcool du produit fermenté par une distillation; c'est ce que font les distillateurs d'eaux-de-vie, etc.

Pour retirer l'alcool de la bière, on la mettra dans une cornue qu'on chauffera pour en extraire l'alcool par distillation. Comme la bière ne contient que peu d'alcool (5 à 8 %), on recueillera seulement un volume de liquide distillé égal au tiers du volume de bière soumis à la distillation : tout l'alcool du liquide passant dans les premiers produits de la distillation, on a ainsi un alcool aqueux contenant 20 à 25 % d'alcool.

Digitized by Google

Le vin, qui contient en général de 7 à 15 % d'alcool, est aussi un liquide fermenté et en le distillant, on obtient de l'*esprit de vin* ou *alcool vinique,* de la même manière qu'avec la bière.

RÉACTIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL ÉTHYLIQUE.

Il y a à considérer trois cas particuliers :

154. — a) **Réaction à une température modérée. Formation d'acide sulfovinique, sulfate monoéthylique.**

On prendra des volumes égaux d'alcool et d'acide sulfurique concentré; le vase contenant l'alcool étant placé dans un autre rempli d'eau froide pour empêcher l'échauffement sous l'influence de la réaction, on y ajoutera l'acide sulfurique sous forme d'un mince filet et en agitant. On doit éviter que la température du mélange ne monte trop; elle doit en tout cas rester inférieure à 100°. La réaction se fait même à froid, mais plus lentement.

Le mélange, ainsi obtenu, peut être chauffé au *bain-marie* jusqu'à ébullition de l'eau du bain.

On refroidit ensuite et on étend d'eau. La réaction qui s'est opérée est traduite par la formule

$$C_2H_5(HO)+H_2SO_4=\underset{\text{acide sulfovinique}}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4}+H_2O$$

Digitized by Google

C'est-à-dire qu'il s'est formé du *sulfate monoéthylique* ou *acide sulfovinique,* désigné aussi sous le nom d'*acide éthyl-sulfurique.*

Si l'on sature la liqueur par du carbonate de baryum, la partie de l'acide sulfurique qui n'aurait pas pris part à la réaction, est précipitée, tandis que le sulfovinate de baryum formé par cette addition est soluble; après avoir filtré pour séparer cette solution, on peut évaporer et faire cristalliser.

Pour avoir l'*acide sulfovinique,* il suffit de précipiter le baryum de ce sulfovinate au moyen d'une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique dilué.

On peut concentrer l'acide sulfovinique par évaporation *dans le vide.*

155. — b) **Réaction à la température de 140° à 145°. Oxyde éthylique, oxyde d'éthyle, éther ordinaire,** appelé aussi, mais improprement, **éther sulfurique.**

On placera dans une cornue tubulée un mélange de neuf parties d'acide sulfurique concentré et de cinq parties d'alcool éthylique à 90 centièmes. On chauffera de façon à maintenir la température entre 140° et 145°; en même temps, on laissera arriver dans la cornue un mince filet d'alcool, de manière à ce que le mélange, continuant à bouillir, *conserve le même volume* et *la même température.*

Digitized by Google

Il se produit ainsi de l'*éther ordinaire*, $(C_2H_5)_2O$, que l'on peut obtenir d'une manière continue; la même quantité *limitée* d'acide sulfurique sert à éthérifier une quantité *illimitée* d'alcool, qui sera fournie régulièrement à la cornue par un flacon de Mariotte placé à un niveau supérieur à celle-ci. On condense au moyen d'un réfrigérant de Liebig.

L'appareil est représenté fig. XIX, pl. F.

La théorie de l'éthérification peut être traduite par les formules suivantes, en y considérant deux phases successives :

1. Formation de *sulfate monoéthylique* ou *acide sulfovinique*.

$$C_2H_5(HO)+H_2SO_4=\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4+H_2O$$

2. Réaction du sulfate monoéthylique sur l'alcool, formation d'*oxyde d'éthyle* ou éther ordinaire.

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_4+C_2H_5(HO)=\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+H_2SO_4$$

Le produit n'est pas de l'oxyde d'éthyle pur : il renferme de l'alcool, de l'eau et divers produits acides. On le purifiera donc par des lavages avec du lait de chaux et avec de l'eau pure, puis on rectifiera au bain-marie, après l'avoir fait digérer avec du chlorure de calcium, pour retenir l'eau et l'alcool dont les dernières traces sont difficiles à enlever. On

Digitized by Google

pourrait cependant y arriver en traitant par le sodium qui permet d'obtenir de l'éther pur et anhydre.

156. — c) Réaction à une température supérieure à 150°. — Formation d'éthylène, C_2H_4, hydrogène bicarboné, gaz oléfiant.

On fera d'abord un mélange de une partie d'alcool, versé petit à petit et en agitant, dans cinq à dix parties d'acide sulfurique concentré. Ce mélange bien agité sera ensuite introduit dans une cornue tubulée en ne remplissant la cornue qu'au quart, par suite du boursouflement qui se produit à la fin de la réaction. On peut diminuer ce boursouflement en mettant dans l'appareil producteur, avant de commencer à chauffer, du gravier bien quarzeux jusqu'à mi-hauteur de l'acide.

$$C_2H_5(HO)+H_2SO_4=C_2H_4+H_2O+H_2SO_4$$

La réaction est une simple déshydratation de l'alcool; l'eau mise en liberté est absorbée et retenue par l'acide sulfurique concentré.

La cornue sera munie d'un tube en S et d'un tube abducteur qui conduira le gaz à travers un flacon laveur contenant une solution de soude caustique, pour retenir l'anhydride sulfureux qui se produit par la réduction d'une partie de l'acide sulfurique.

Le gaz éthylène, C_2H_4, ainsi lavé, sera recueilli, malgré sa solubilité, sur l'eau; on pour-

Digitized by Google

rait employer avec avantage de l'eau chaude dans la cuve.

Données numériques. — La densité de ce gaz par rapport à l'air est 0,978 — 1 litre (0° et 0m76 de p.) pèse 1gr264.

Expériences. — Combustion avec flamme très-éclairante — brûler de ce gaz dans du chlore, avec production de noir de fumée — faire passer un courant de ce gaz dans un tube en porcelaine chauffé au rouge blanc : dépôt de C graphitoïde.

157. — Bichlorure d'éthylène, bichlorure éthylénique, liqueur des hollandais. — Chlorures d'éthylène chlorés. — Ethylènes chlorés.

L'éthylène que nous venons de préparer, a été appelé *gaz oléfiant* par suite de la propriété qu'il a de se condenser, sous l'influence du chlore, en un liquide huileux désigné sous le nom de *liqueur des hollandais* parce qu'elle a été découverte par quatre chimistes hollandais (1795).

Pour obtenir cette huile, chlorure d'éthylène, on prend un grand ballon à triple tubulure, on y fait arriver, d'une part, un courant de chlore lavé et humide, d'autre part, un courant d'éthylène lavé dans de la potasse caustique et dans de l'eau, pour bien le purifier de l'anhydride sulfureux et des vapeurs d'alcool et d'éther qui pourraient s'y trouver. On commence par remplir le ballon d'éthylène et on règle la marche des gaz de manière à ne jamais avoir de chlore en excès.

A la troisième tubulure, au-dessous, se trouve adapté le flacon récepteur; le bouchon de ce

Digitized by Google

flacon porte un autre tube pour l'échappement des gaz en excès.

L'appareil est représenté fig. XXI, pl. G.

On observe, après quelque temps, des gouttelettes huileuses qui se condensent sur les parois et se réunissent enfin dans le flacon.

Ce chlorure d'éthylène est impur et mélangé de divers dérivés chlorés; on le déshydrate en le mettant digérer avec des fragments de chlorure de calcium, puis, le distillant, on recueille ce qui passe de 82 à 85° C; c'est du bichlorure d'éthylène $C_2H_4Cl_2$,

Ce bichlorure d'éthylène, traité à l'ébullition par une solution alcoolique de potasse caustique, perd une molécule d'acide chlorhydrique et il se produit de l'éthylène monochloré, gaz liquéfiable à — 13° C, d'après la réaction :

$$C_2H_4Cl_2+KHO=C_2H_3Cl+KCl+H_2O$$

Cet éthylène chloré peut, comme l'éthylène, absorber directement du chlore et former du chlorure d'éthylène monochloré

$$C_2H_3Cl+Cl_2=C_2H_3ClCl_2$$

En continuant de même, on peut, avec certaines précautions, obtenir les divers chlorures d'éthylène chlorés :

$C_2H_4Cl_2$,	chlorure d'éthylène,			liquide, bout à	82°
$C_2H_3ClCl_2$	—	—	monochloré,	—	115°
$C_2H_2Cl_2Cl_2$	—	—	bichloré,	—	138°
$C_2HCl_3Cl_2$	—	—	trichloré,	—	154°
$C_2Cl_4Cl_2$ ou C_2Cl_6	—	—	perchloré,	—	182°

sesquichlorure de carbone

Digitized by Google

lesquels, par le traitement avec la solution alcoolique de potasse, fournissent la série des éthylènes chlorés :

Ethylène C_2H_4	gaz liquéfiable à —	110°
Ethylène monochloré C_2H_3Cl,	gaz liquéfiable à —	13°
Ethylène bichloré $C_2H_2Cl_2$,	liq. bouillant à —	35°
Ethylène trichloré C_2HCl_3,	»	
Ethylène perchloré C_2Cl_4. (protochlorure de carbone)	»	117°

158. — Bibromure d'éthylène.

Si, au lieu de faire réagir l'éthylène sur le chlore, on le fait réagir sur le brome, on a une réaction qui marche beaucoup plus nettement et plus rapidement, et l'on obtient une huile des hollandais (bromure d'éthylène $C_2H_4Br_2$) où le brome remplace le chlore et qui peut donner lieu, par réactions successives de la potasse et du brome, à une série d'éthylènes bromés et de bromures d'éthylènes bromés tout à fait analogue à celle dérivée du chlorure d'éthylène.

On fera ce bromure en mettant du brome et de l'eau dans un tube barboteur à boules de Liebig; on le fait traverser par un courant d'éthylène, purifié, comme nous l'avons dit, au n° 156, par de l'eau et de la potasse caustique, et on voit l'éthylène se dissoudre; les boules du tube de Liebig s'échauffent et le liquide se décolore. Le bibromure d'éthylène qui s'est formé par la réaction, est un liquide

Digitized by Google

incolore, insoluble dans l'eau, bouillant à 129° C. On le séparera d'avec l'eau, on le lavera avec une solution faible de potasse caustique, puis on le desséchera avec du chlorure de calcium et on rectifiera.

159. — Chlorure d'éthyle. Ether chlorhydrique. Pour préparer cet éther simple, on prendra deux parties d'alcool à 90° où l'on ajoutera une partie de chlorure de zinc fondu; ce mélange sera mis dans une cornue au bain-marie; on le fera traverser par du gaz acide chlorhydrique sec jusque saturation, et l'on abandonnera ce liquide pendant une journée à lui-même; on chauffera ensuite le bain-marie. Le chlorure d'éthyle se dégage, en même temps que de l'acide chlorhydrique, que l'on séparera en faisant passer les vapeurs à travers un flacon laveur rempli d'eau à une température de 15 à 20°; le chlorure d'éthyle, qui bout à 11°, ne sera pas absorbé. On le séchera en le faisant passer à travers une éprouvette remplie de chlorure de calcium, puis on le condensera en le conduisant à travers un tube en U tubulé, plongé dans un mélange refrigérant composé de cristaux de nitrate d'ammoniaque et d'eau. L'éther liquéfié se réunira dans le petit ballon adapté au bas du tube en U; on scellera pour conserver.

L'appareil est représenté fig. XX, pl. F.

Digitized by Google

160. — Iodure d'éthyle. Ether iodhydrique.

On préparera ce corps, assez aisément, en faisant un mélange de 10 parties de phosphore rouge et de 50 parties d'alcool fort (90 à 95°), auquel on ajoutera, avec précaution et en plusieurs fois, 100 p. d'iode en solution alcoolique concentrée. La cornue où se fait ce mélange, sera mise dans un vase plein d'eau, pour éviter l'élévation de température. Le mélange sera abandonné vingt-quatre heures à lui-même, puis on distillera au bain-marie, fig. XXII, pl. G.

La réaction qui a lieu est la suivante :

$$Ph + 5C_2H_5(HO) + 5I = 5C_2H_5I + H_3PhO_4 + H_2O$$

Il se forme donc, outre de l'éther iodhydrique, de l'acide phosphorique, qui réagit aussi sur une molécule d'alcool.

L'iodure d'éthyle qui distille n'est point pur; il contient de l'alcool non attaqué et parfois un peu d'iode. Après l'avoir recueilli, on le lave avec un peu d'eau, puis, s'il est coloré, avec une solution faible de soude caustique. L'iodure d'éthyle se rassemble au fond de l'eau de lavage; on décante, on déshydrate sur du chlorure de calcium et enfin on rectifie.

Le produit pur bout à 70°.

161. — Sulfhydrate d'éthyle, mercaptan. — Sulfure d'éthyle.

On fera d'abord une solution alcoolique saturée de potasse caustique; on la mettra dans

Digitized by Google

un flacon de Woolf et on la soumettra à un courant d'acide sulfhydrique jusqu'à saturation complète : on obtient une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium, KHS, qui sera ensuite soumise à un courant de vapeur de chlorure d'éthyle préparée, lavée et séchée comme il vient d'être dit au n° 159.

$$KHS+C_2H_5Cl=KCl+C_2H_5(HS)$$

Le KCl qui se forme, se précipite, on décante avec soin et on distille le liquide au bain-marie.

Le produit distillé est ensuite additionné d'eau pour séparer le sulfhydrate d'éthyle, liquide incolore, bouillant à 36°, très peu soluble dans l'eau.

Ce corps en réagissant sur l'oxyde mercurique, donne lieu à une masse cristalline blanche, sulfure double de mercure et d'éthyle.

$$2\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\Big\}S+HgO=\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\Hg\end{matrix}\Big\}S_2+H_2O$$

Cette réaction explique le nom de *mercaptan* donné à ce sulfhydrate d'éthyle, *mercurium captans*.

Pour préparer le *sulfure d'éthyle*, $(C_2H_5)_2S$, il faut avant de saturer, comme ci-dessus, la solution alcoolique de potasse caustique par l'acide sulfhydrique, la diviser en deux parties égales et une moitié seulement sera saturée; on ajoutera ensuite l'autre moitié, de manière

Digitized by Google

à obtenir le monosulfure de potassium (v. n° 64). On traitera ensuite cette solution par la vapeur d'éther chlorhydrique et on achèvera toute la préparation comme il vient d'être dit pour le sulfhydrate d'éthyle. On obtient, ainsi, du sulfure d'éthyle, $(C_2H_5)_2S$, liquide incolore, insoluble dans l'eau, et bouillant à 91°.

162. — Alcool sodé, éthylate de sodium.

Quand on fait réagir du sodium sur de l'alcool absolu, on remarque un dégagement d'hydrogène en même temps que le liquide s'échauffe; le sodium se dissout et il se forme de l'éthylate de sodium qui, si on a fait agir suffisamment de sodium, cristallise en lamelles blanches par le refroidissement.

$$C_2H_5(HO)+Na=C_2H_5(NaO)+H$$

Cet alcool sodé, mis au contact de l'eau, réagit en donnant lieu à de l'hydroxyde de sodium et à une régénération d'alcool.

$$C_2H_5(NaO)+H_2O=C_2H_5(HO)+NaHO$$

La solution de soude caustique dans l'alcool joue souvent le même rôle, dans les réactions, que l'alcool sodé.

163. — Aldéhyde acétique.

Soumettons maintenant l'alcool ordinaire à des réactions oxydantes et préparons d'abord l'aldéhyde acétique, C_2H_4O, en faisant réagir, dans une cornue volumineuse, un mélange de 2 parties d'alcool à 85°, 2 parties d'eau, 3 par-

Digitized by Google

ties d'acide sulfurique à 66°, 3 parties de peroxyde de manganèse en grains.

A cette cornue sera adaptée un refrigérant de Liebig, alimenté par de l'eau bien froide et terminé par un récipient entouré de glace.

Le mélange, ayant été abondonné quelques heures à lui-même, est distillé jusqu'à ce qu'on ait obtenu 3 parties de liquide. Ce produit est rectifié, à deux reprises, sur du chlorure de calcium, en recueillant ce qui passe en dessous de 60°. On a ainsi de l'aldéhyde mélangé d'alcool, d'éther, etc.

On pourrait aussi utiliser un mélange oxydant de bichromate et d'acide sulfurique.

Au produit impur on ajoute deux fois son volume d'éther; on place ce mélange dans un flacon entouré de glace et l'on fait passer un excès de gaz ammoniac, AzH_3, bien sec : il se forme des cristaux d'*aldéhyde-ammoniaque*, AzH_3,C_4H_4O, qu'on sépare du reste; on les laisse sécher quelques instants à l'air, puis on les dissout dans trois fois leur poids d'eau placée dans une cornue tubulée et on les décompose en saturant exactement et à froid l'ammoniaque par une quantité exactement équivalente d'acide sulfurique étendu. Le liquide est ensuite distillé, en chauffant légèrement, au bain-marie, la cornue à laquelle est adaptée d'abord une éprouvette à chlorure de

Digitized by Google

calcium, puis un réfrigérant de Liebig, alimenté par de l'eau glacée; le produit est recueilli dans un récipient entouré de glace : c'est de l'aldéhyde, bouillant à 21°. La réaction qui lui donne naissance est une oxydation de l'alcool, suivie d'une déshydratation.

$$C_2H_6O+O=C_2H_4O+H_2O$$

164. — Produits de la distillation du bois : acide pyroligneux, vinaigre de bois, acide acétique.

L'aldéhyde est un composé éminemment réducteur, il peut s'oxyder facilement et se transformer en acide acétique :

$$C_2H_4O+O=C_2H_4O_2$$

mais on prépare l'acide acétique sans passer par l'aldéhyde, en oxydant directement l'alcool. On obtient de la sorte le vinaigre, sous l'influence du *mycoderma aceti* qui prend l'oxygène à l'air pour le fixer sur l'alcool étendu; de même le vinaigre de bière, le vinaigre de vin, etc. On peut aussi extraire l'acide acétique des eaux acides obtenues dans la distillation du bois.

Quand on met du bois, composé en très-grande partie de cellulose, dans une cornue en grès et qu'on chauffe au rouge dans un four à réverbère, il sort de la cornue des produits condensables en *liquides,* que l'on recueillera dans un flacon à deux tubulures, et des *gaz* que l'on peut recueillir sous une cloche.

Digitized by Google

Il reste dans la cornue un produit *solide,* qui n'est autre que du charbon de bois.

Les liquides se séparent en deux couches de densité différente : au fond, les *goudrons* formés spécialement de composés *aromatiques* (benzine, C_6H_6; phénol phénylique, $C_6H_5(HO)$; crésol, $C_6H_4(HO)CH_3$; etc.); au-dessus, les *eaux acides* tenant en solution des *combinaisons* dites *grasses*.

On obtient de la sorte de 100 parties de bois :

1° Produits solides, charbon		28 à 30	
2° Produits liquides,	eau acide, colorée .	28 à 30	35 à 40
	goudrons	7 à 10	
3° Produits gazeux, CO_2, CO, H, CH_4, etc . . .		27 à 30	

Les eaux acides sont colorées en brun rougeâtre par des matières goudronneuses et sont désignées sous le nom d'*acide pyroligneux brut, vinaigre de bois brut*; elles sont utilisées pour en retirer l'acide acétique. Elles ont une composition assez complexe et contiennent de l'eau, de l'acide acétique, de l'esprit de bois (alcool méthylique), de l'acétone, etc. solubles dans l'eau, plus un peu de goudron.

On saturera d'abord ces eaux par de la craie, à une douce chaleur; cette saturation donne lieu à la mise en liberté de la plus grande partie des matières goudronneuses qui viennent surnager. On laisse bien reposer, puis on sépare la liqueur claire d'acétate de calcium, qu'on évapore ensuite jusque 15° B. On ajoute

Digitized by Google

alors une solution saturée de sulfate de sodium. Du sulfate de calcium se précipite; on le sépare, puis on concentre la solution d'acétate de sodium jusque vers 28 ou 30° B; on laisse ensuite cristalliser. On obtient ainsi des cristaux d'acétate de sodium brut, encore colorés. On les chauffe jusque vers 250°, en remuant; la masse se fond et se boursoufle, par suite de la décomposition des matières goudronneuses. On laisse refroidir, on reprend par l'eau, pour séparer la matière charbonneuse mise en liberté et la solution claire d'acétate, mise à cristalliser, donne des cristaux d'acétate de sodium bien blancs, qu'on décomposera par un acide minéral plus fort, l'acide sulfurique, par ex. pour obtenir l'acide acétique.

Acide acétique. On mettra dans une cornue ordinaire 33 parties d'acide sulfurique concentré et 10 parties d'acétate de sodium bien sec; on adaptera le col de la cornue à un appareil réfrigérant et on chauffera pour distiller l'acide acétique mis en liberté; cet acide, bouillant à 120°, sera recueilli à l'extrémité du condenseur; par un refroidissement suffisant, il pourrait donner des cristaux $C_2H_4O_2$+aq. d'acide dit *glacial.*

— Si, après avoir saturé l'acide pyroligneux brut par la craie, on l'avait soumis à une distillation conduite lentement, de manière à

Digitized by Google

recueillir à part le premier dixième distillé, on aurait obtenu ainsi ce que l'on appelle l'*esprit de bois brut,* c'est-à-dire un mélange d'alcool méthylique (esprit de bois), d'acétone et de divers autres corps.

Expériences. — Pour comparer les produits de la distillation du bois avec ceux de la distillation de la houille ou de la distillation des matières azotées d'origine animale (os, etc.), on pourra remplacer le bois de l'opération précédente par de la houille ou des os et vérifier la présence des *eaux ammoniacales* remplaçant les eaux acides.

165. — Acétates métalliques.

En saturant l'acide acétique par diverses bases métalliques, on peut obtenir les acétates, dont la formule est $C_2H_3O_2R$.

On préparera ainsi directement l'acétate d'ammonium, $C_2H_3O_2AzH_4$, en employant l'ammoniaque pour la saturation; l'acétate neutre de plomb, $(C_2H_3O_2)_2Pb$, en employant la litharge; l'acétate de sodium, $C_2H_3O_2Na$, en employant le carbonate de sodium; l'acétate de calcium, $(C_2H_3O_2)_2Ca$, en saturant avec de la craie.

L'acétate neutre de cuivre, $(C_2H_3O_2)_2Cu$, sera obtenu en faisant cristalliser le liquide obtenu par la double décomposition du sulfate de cuivre et de l'acétate de calcium.

Expériences. — Les acétates secs mélangés d'anhydride arsénieux et chauffés dégagent de l'oxyde de *cacodyle* bien reconnaissable à son odeur.

Digitized by Google

166. — Acétate d'éthyle, éther acétique.

Cet éther composé se forme, mais assez difficilement, par l'action directe de l'acide acétique sur l'alcool absolu. On pourra l'obtenir d'une manière plus rapide et plus aisée en distillant un mélange de 10 parties d'acide acétique glacial, réagissant sur 8 parties d'alcool à 95° et 15 parties d'acide sulfurique concentré. Le rôle de l'acide sulfurique est de former du sulfate monoéthylique ou acide sulfovinique avec l'alcool; la réaction de l'acide sulfovinique sur l'acide acétique produit l'éther acétique, avec régénération de l'acide sulfurique. Voici les phases de cette réaction.

$$\underset{\text{alcool}}{C_2H_5HO} + H_2SO_4 = \underset{\text{acide sulfovinique}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} SO_4} + H_2O$$

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} SO_4 + \underset{\text{acide acétique}}{C_2H_3HO_2} = \underset{\text{éther acétique.}}{\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\Big\} O} + H_2SO_4$$

Pour cette opération, après avoir laissé le mélange digérer pendant quelques heures, on le met dans une cornue munie d'un réfrigérant de Liebig et on distille aussi longtemps qu'il se condense un liquide éthéré. Ce liquide est recueilli dans un flacon refroidi. Il contient, outre l'éther acétique, de l'eau, de l'alcool et de l'acide acétique qui ont passé sans réagir. Pour le purifier, on le traitera par du carbonate de potassium calciné, pour saturer l'acide

Digitized by Google

acétique et absorber l'eau. On décantera le liquide que l'on redistillera au bain-marie, sur du chlorure de calcium en excès, pour retenir l'alcool et obtenir l'éther acétique qui bout à 74°. La purification complète est d'ailleurs longue et difficile.

L'éther acétique s'obtiendrait aussi en laissant tomber un filet d'acide acétique dans un mélange d'acide sulfurique et d'alcool dans le même appareil que celui qui a servi pour la préparation de l'éther ordinaire (fig. XIX, pl. F.)

167. — Acétamide, azoture d'acétyle.

On peut obtenir ce corps en faisant réagir l'ammoniaque sur l'éther acétique. On met dans un tube en verre solide parties égales d'ammoniaque liquide et d'éther acétique; on scelle le tube, puis on chauffe pendant quelques heures, à une température de 120° à 130°.

La formule suivante rend compte de la réaction

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}Az = \left.\begin{matrix}H\\H\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}Az + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

éther acétique — ammoniaque — acétamide — alcool

Mais nous l'obtiendrons plus aisément comme suit. On met de l'acide acétique glacial dans une cornue tubulée, on fait arriver dans cet acide, par un tube assez large, pour éviter

Digitized by Google

les obstructions, un courant de gaz ammoniaque, AzH_3, qui a été parfaitement desséché en traversant une grande éprouvette remplie de chaux vive. Le contenu de la cornue se prend parfois en masse; on retire le tube qu'on remplace par un thermomètre à boule plongeant dans le liquide; à la cornue on adapte un réfrigérant de Liebig, puis on distille en ayant soin de ne pas trop refroidir le tube condenseur, surtout au commencement de la distillation; on recueille à part tout ce qui passe à une température supérieure à 200° C. On obtient ainsi un corps huileux, incolore, qui se concrète par le refroidissement en une masse blanche, cristalline, l'*acétamide,* fusible à 78° C. et bouillant à 221°.

Voici la réaction qui se passe lors de la distillation de l'acétate d'ammoniaque.

$$\underset{\text{acétate d'ammoniaque}}{C_2H_3O_2AzH_4} = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az + H_2O$$

168. — Méthane, hydrure de méthyle, hydrogène protocarboné, formène, gaz des marais, grisou.

On fait un mélange intime et à sec de deux parties d'acétate de sodium cristallisé, de deux parties de potasse caustique et de trois parties chaux vive. Ce mélange sera desséché dans une capsule, en agitant, jusqu'à ce que l'eau de cristallisation ait disparu. On chauffe dans un

Digitized by Google

ballon en verre, en fer ou en cuivre ou dans un tube de fer et on obtient un dégagement de gaz des marais.

La réaction qui a lieu est traduite par la formule :

$$C_2H_3KO_2+KHO=K_2CO_3+CH_4$$

Ce gaz, CH_4, est le premier terme de la série des hydrocarbures saturés, C_nH_{2n+2}, c'est l'hydrure de méthyle, méthane ou gaz des marais qui existe en grande quantité dans le gaz d'éclairage.

Ce gaz réagit directement sur le chlore; *à la lumière diffuse,* on obtient ainsi divers composés chlorés, CH_3Cl, *chlorure, de méthyle;* CH_2Cl_2, *chlorure de méthyle monochloré; chlorure de méthylène;* $CHCl_3$, *chloroforme;* et aussi CCl_4 *perchlorure de carbone.*

Données numériques. — Un litre de ce gaz pèse 0 gr. 727; sa densité est de 0,556 par rapport à l'air.

Expériences. — Légèreté spécifique (petits ballons), diffusibilité, combustibilité, mélanges détonnants, expériences avec la toile métallique, lampe de sûreté de Davy.

169. — Chloroforme, chlorure de méthyle bichloré.

On obtiendra plus aisément le chloroforme en faisant réagir le chlorure de chaux mêlé de chaux éteinte sur l'alcool ordinaire : le premier de ces corps transformant l'alcool en aldéhyde puis en chloral que l'hydroxyde de calcium transforme en chloroforme.

Digitized by Google

Pour cette préparation, on prendra une partie de chaux vive, que l'on éteint et huit parties de chlorure de chaux solide, que l'on délaye dans trente-deux parties d'eau et une partie d'alcool à 85°. Le tout est introduit dans une cornue spacieuse, dont on ne remplit que le tiers et dont le col communique à un réfrigérant de Liebig. La tubulure de la cornue est munie d'un thermomètre dont la boule plonge dans le liquide.

On laisse digérer le tout pendant plusieurs heures, puis on chauffe de manière à porter le mélange vers 80 à 90° C; la réaction s'établit, elle continue sans qu'on ait besoin de chauffer davantage.

On laisse marcher l'opération jusqu'à avoir recueilli deux parties de liquide, qui se sépare par le repos en deux couches, dont l'inférieure, plus dense, est formée de chloroforme impur.

Ce liquide décanté sera lavé avec de l'eau, puis avec du carbonate de sodium; on le rectifiera ensuite sur du chlorure de calcium.

Le chloroforme bout à 60,8°C; sa densité est de 1,48.

170. — Alcool méthylique, esprit de bois. — Acide formique. — Formiate de plomb.

Nous avons vu, n° 164, qu'en distillant l'acide pyroligneux brut, on pouvait obtenir de l'esprit de bois brut en isolant le premier

Digitized by Google

dixième distillé. C'est de ce dernier produit qu'on retire l'alcool méthylique du commerce.

On peut le former aussi en faisant réagir la potasse caustique sur le *chlorure de méthyle* obtenu comme il a été dit plus haut (n° 168).

$$CH_3Cl+KHO=KCl+CH_3HO$$

A cet alcool méthylique, CH_3HO, se rapporte l'acide formique, CH_2O_2, monobasique, de même qu'à l'alcool éthylique, C_2H_5HO, se rattache l'acide acétique, également monobasique.

Pour obtenir cet acide formique, que la nature nous présente dans les fourmis, dans les orties, etc., on prend des poids égaux de glycérine, $C_3H_5(OH)_3$, et d'acide oxalique, $C_2H_2O_4$, que l'on introduit dans une cornue tubulée munie d'un appareil de condensation et chauffée vers 100°, au bain-marie. On continue le chauffage tant que du gaz carbonique se dégage, par suite du dédoublement de l'acide oxalique, en présence de la glycérine.

$$C_2H_2O_4=CH_2O_2+CO_2$$

Quand tout dégagement a cessé, on ajoute de l'eau au produit de la réaction et l'on distille en chauffant directement. On recueille ainsi de l'eau chargée d'acide formique. On ajoute, par petites portions, de l'eau dans la cornue de manière à ce que le niveau ne baisse pas et l'on continue l'opération aussi long-

Digitized by Google

temps que le produit distillé contient de l'acide formique.

Le résidu de la cornue est de la glycérine inaltérée à laquelle on peut ajouter de l'acide oxalique pour recommencer l'opération.

Quant à la solution étendue d'acide formique ainsi obtenue, on la sature par du carbonate de plomb, on filtre et on évapore. Au bout de quelque temps, le formiate de plomb, $(CHO_2)_2Pb$, peu soluble dans l'eau froide, se dépose sous forme de précipité cristallin, qu'on sépare de l'eau par filtration.

On pourra extraire l'acide formique de ce formiate : après l'avoir séché, on l'introduit dans une petite cornue tubulée et munie d'un condenseur de Liebig. On fait arriver par la tubulure un courant d'acide sulfhydrique sec à travers le formiate de plomb, puis l'on chauffe légèrement.

L'acide formique se réduit en vapeurs qui se condensent dans le réfrigérant sous forme d'un liquide bouillant à 100°. Pour être purifié de l'acide sulfhydrique qui peut s'y trouver, il devra être rectifié sur un peu de formiate de plomb.

171. — Formiate d'éthyle, éther formique, essence artificielle de rhum.

En se servant du même appareil qui a servi pour la préparation de l'oxyde d'éthyle,

Digitized by Google

fig. XIX, pl. F, on mettra dans la cornue les substances nécessaires pour faire de l'acide formique, et dans le flacon de Mariotte, de l'alcool à 90°, qui s'écoulera, en mince filet, dans le mélange de glycérine et d'acide oxalique pendant que l'appareil sera chauffé au bain de sable. Il se forme, dans ces conditions, du formiate d'éthyle, CHO_2,C_2H_5, bouillant à 55°C, que l'on recueille impur à l'extrémité du condenseur; il y est mélangé d'eau et d'acide formique.

Le produit sera purifié en y ajoutant, par portions, son volume de lait de chaux; on décante ensuite l'éther, puis on le sèche sur du chlorure de calcium et on rectifie.

C'est ce produit que l'on utilise dans la fabrication des liqueurs comme essence artificielle de rhum.

162. — Extraction de l'urée des urines. — Nitrate d'urée. — Dosage de l'urée dans l'urine. — Réactions de l'acide urique.

L'urée se rencontre dans différents liquides de l'organisme et surtout dans les urines des animaux.

Un homme émet en vingt-quatre heures une trentaine de grammes d'urée dans une moyenne de 1200 grammes d'urine, soit 25 milligrammes d'urée par centimètre cube d'urine.

Pour retirer l'urée de l'urine, on évapore

Digitized by Google

celle-ci au dixième, jusqu'à consistance sirupeuse; après refroidissement, on y ajoute même volume d'acide nitrique (d. 1,42). Le tout se prend en une masse cristalline qu'on met dans un entonnoir pour la laisser égoutter, puis pour la laver avec une petite quantité d'eau froide où le nitrate d'urée est fort peu soluble. On reprend par un peu d'eau chaude, qui dissout le tout, on y ajoute du noir animal en poudre et on chauffe, sans faire bouillir, pour décolorer; on filtre à chaud. Si on laissait refroidir, les cristaux de nitrate d'urée se formeraient, $COAz_2H_4,HAzO_3$. Pour avoir l'urée, on additionne la solution de nitrate d'urée d'une solution concentrée de carbonate de potassium, jusqu'à cessation de dégagement de gaz carbonique. On évapore ensuite au bain-marie, puis on laisse refroidir pour séparer la plus grande partie du nitrate de potassium. L'eau-mère est évaporée à sec au bain-marie, puis le résidu est repris par l'alcool bouillant qui ne dissout que l'urée, que l'on pourra obtenir cristallisée par le refroidissement ou par l'évaporation de l'alcool.

Dosage de l'urée. L'urée se décompose en présence du chlore et du brome (hypochlorite ou hypobromite de sodium) avec dégagement d'anhydride carbonique et d'azote

$$COAz_2H_4+H_2O+6Cl=6HCl+CO_2+Az_2$$

Digitized by Google

Comme le gaz carbonique peut être facilement absorbé par la liqueur alcaline même où il se forme, on peut aisément recueillir l'azote et le mesurer : c'est là le principe de divers procédés préconisés pour doser rapidement l'urée contenue dans les urines *(procédé Lecomte,* avec l'hypochlorite de soude, *procédés Yvon, Essbach, Depaire,* avec l'hypobromite). Or, 10 centigrammes d'urée dégagent un volume d'azote qui, réduit à la température de O° et à la pression barométrique normale de 0,76, est de 37 centimètres cubes.

La présence de l'acide urique et des urates dans les urines nuit à l'exactitude de ces procédés, qui cependant sont fort utiles dans bien des cas.

L'hypobromite alcalin s'obtient en ajoutant 10 centimètres cubes de brome dans une lessive formée en dissolvant 50 grammes de soude caustique dans un litre d'eau.

On fera un *dosage rapide d'urée* dans une urine. Pour cela, on prendra un petit flacon à large goulot de 100 centimètres cubes environ. Un tuyau en caoutchouc de 25 centimètres de longueur partira de ce flacon pour rejoindre le haut d'une burette de Gay-Lussac de 50 centimètres cubes remplie d'eau jusqu'au O burette dont le petit tube recourbé est de très-faible diamètre.

Digitized by Google

Dans le flacon, on mettra une soixantaine de centimètres cubes d'hypobromite alcalin, préparé comme il est dit ci-dessus, puis on y introduira avec précaution, 2 à 3 centimètres cubes d'urine *exactement mesurés* et contenus dans un tube en gutta-percha ou en verre muni d'un anneau en liége pour servir de flotteur et éviter les chocs ou bien encore dans un tube à réaction garni d'un tube en caoutchouc, de manière à ce qu'il n'y ait aucun contact entre l'urine et le liquide du flacon: On remet alors le bouchon sur le flacon qui est fermé hermétiquement, puis on agite lentement d'abord, plus vivement ensuite, afin de faire réagir l'hypobromite sur l'urée de l'urine : le gaz carbonique est absorbé par l'hypobromite, qui contient un excès de soude caustique, et le volume de l'azote est lu directement sur la burette d'où l'eau aura été remplacée par un même volume de gaz et expulsée par l'extrémité du tube recourbé de la burette. (fig. XXIV, pl. G).

Si on fait, dans les mêmes conditions de température et de pression, un essai sur une solution d'urée de titre connu, on peut, par une simple proportion, déterminer la quantité d'urée contenue dans l'urine essayée. On sait, d'ailleurs, que chaque centimètre cube d'azote provient de 2,7 milligrammes d'urée, le gaz étant ramené à 0° et à $0^{m},76$ de pression.

Digitized by Google

Acide urique, $C_5H_4Az_4O_3$. Cet acide existe habituellement libre ou combiné, en petites quantités, dans les urines de l'homme et des carnivores et ne se trouve pas, en général, dans les urines des herbivores.

Il existe en quantité considérable dans les excréments des serpents, des oiseaux et des insectes et c'est de là qu'on peut l'extraire.

On reconnaît la présence de l'acide urique dans l'urine par l'addition d'acide chlorhydrique ou azotique qui précipite l'acide urique des urates sous forme de grains cristallins rougeâtres; ce précipité ne peut se confondre avec celui d'albumine produit dans certaines urines pathologiques.

Cette constatation est très facile en mettant une goutte d'urine filtrée sur le porte-objet du microscope, puis y ajoutant une goutte d'acide nitrique; après quelques secondes, la précipitation apparaît dans le champ visuel sous forme de petits cristaux tabulaires losangés, d'un facies nettement reconnaissable.

L'acide urique isolé se reconnaît d'ailleurs aisément : on le chauffe avec un peu d'acide nitrique, puis on évapore la liqueur à sec, et dans la capsule encore chaude, on met une goutte d'ammoniaque qui y détermine, après évaporation, une belle coloration rouge de *murexide.* Cette réaction se fait aussi très bien sur une plaque de verre.

Digitized by Google

Acide hippurique, $C_9H_9AzO_3$ ou

$$CH_2 < \begin{matrix} AzH—C_7H_5O \\ CO_2H \end{matrix}$$

Cet acide est un produit constant à l'état de sel dans l'urine des herbivores; il ne s'en trouve que de petites quantités dans l'urine de l'homme sain, mais la proportion augmente après l'ingestion de certaines nourritures ou dans certaines maladies.

173. — Urée artificielle.

L'urée ou *carbamide* se produit dans un grand nombre de réactions, mais on la prépare le plus facilement (procédé de Liebig) par une transformation isomérique du cyanate d'ammonium.

$COAz(AzH_4)$	$CO < \begin{matrix} AzH_2 \\ AzH_2 \end{matrix}$
cyanate d'ammonium	urée

On préparera d'abord du cyanate de potassium en grillant dans une capsule de fer 150 grammes de ferrocyanure de potassium, mélangé intimement de 75 grammes de peroxyde de manganèse, le tout séché préalablement et en poudre fine. La masse devient brun noirâtre, on la brasse avec une tige de fer jusqu'à ce qu'elle ait pris un état demi-pâteux. On pulvérise ensuite cette masse, que l'on épuise, par de l'eau froide, à plusieurs reprises.

A la solution de cyanate de potassium, COAzK, carbimide potassique, ainsi obtenue,

Digitized by Google

on ajoute 100 grammes de sulfate d'ammonium sec et on agite pour bien dissoudre. Il se sépare du sulfate de potassium, on décante, puis la solution contenant le cyanate d'ammonium et le reste du sulfate de potassium est concentrée au bain-marie, ce qui permet de séparer encore du sulfate de potassium; enfin on pousse l'évaporation jusqu'à sec. La transformation du cyanate d'ammonium est alors achevée. On reprend la masse par de l'alcool bouillant qui dissout l'urée et non le sulfate de potassium. La solution alcoolique d'urée étant filtrée, concentrée et refroidie, abandonnera des cristaux d'urée.

Cette substance exige pour se dissoudre une partie d'alcool bouillant ou cinq parties d'alcool froid.

174. — Acide oxalique. — Oxalates métalliques. L'acide oxalique que nous avons déjà utilisé pour diverses préparations (nos 48, 170, 171) se rencontre dans beaucoup de plantes (oseilles, oxalis, etc.) combiné sous la forme de sels neutres ou acides.

L'acide oxalique se forme artificiellement dans bien des réactions, surtout par l'oxydation des matières organiques. On le prépare habituellement par la réaction prolongée de l'acide nitrique sur les hydrates de carbone et spécialement sur le sucre ordinaire ou sur

Digitized by Google

l'amidon. On l'obtient aussi, industriellement, par la réaction de la potasse ou de la soude caustique fondue sur la sciure de bois.

Nous le préparerons en chauffant dans une cornue un mélange d'une partie de sucre ordinaire et de huit parties d'acide nitrique d'une densité de 1,38. Dès que les vapeurs rutilantes se dégagent, on cesse de chauffer; ces vapeurs nitreuses, N_2O_3, anhydride nitreux, seront, ou absorbées, en les utilisant, par exemple, pour la production du nitrite d'amyle (voir n° 175), ou évacuées sous la hotte d'une bonne cheminée. On doit éviter avec soin d'en respirer car, outre les dangers des vapeurs rutilantes, il y a ceux résultant de la présence constante de l'acide cyanhydrique dans les produits de la réaction.

Quand le dégagement de vapeurs rutilantes a cessé, on évapore, avec ménagement, la liqueur restante dans une capsule en porcelaine, de manière à réduire le volume au sixième, puis on laisse refroidir. On obtient ainsi des cristaux d'acide oxalique, $C_2H_2O_4+2$ aq., qui, chauffés à 100°, s'effleurissent en perdant leurs deux molécules d'eau.

L'eau-mère peut être évaporée au bain-marie et fournir de nouveaux cristaux d'acide oxalique.

On le purifie en le faisant cristalliser à

Digitized by Google

plusieurs reprises de sa solution dans l'eau bouillante.

Les solutions des oxalates et de l'acide oxalique sont fort vénéneuses.

Oxalates. — Cet acide est bibasique : il forme des oxalates neutres et des oxalates acides ou bioxalates, soit par saturation directe, totale ou partielle, de l'acide, au moyen des oxydes ou des carbonates, soit par double décomposition.

L'acide oxalique forme encore avec le potassium un sel suracide, un quadroxalate, $C_2HKO_4+C_2H_2O_4$, qui se trouve souvent dans le sel d'oseille du commerce.

Par saturation totale, nous préparerons les oxalates neutres de potassium, de sodium, et d'ammonium. Par saturation partielle, nous préparerons l'oxalate acide de potassium; pour cela, on prendra une quantité d'acide oxalique qu'on divisera en deux parties égales : la première sera saturée de carbonate de potassium, après quoi on ajoutera la seconde partie d'acide oxalique; on concentre, s'il y a lieu, et on obtient par refroidissement un précipité cristallin d'oxalate acide de potassium ou *sel d'oseille,* $C_2HKO_4+aq.$, qui demande 40 parties d'eau froide ou 6 parties d'eau chaude pour se dissoudre, tandis que l'oxalate neutre, $C_2K_2O_4$, se dissout dans 3 parties d'eau froide.

Digitized by Google

Par double décomposition, on obtiendra l'oxalate de calcium, C_2CaO_4+aq., l'oxalate d'argent, $C_2Ag_2O_4$, l'oxalate de plomb, C_2PbO_4, en précipitant des solutions de calcium, d'argent, ou de plomb par l'oxalate d'ammonium.

175. — Nitrite d'amyle. Ether amyl-nitreux.

La préparation de cet éther est extrêmement intéressante au point de vue théorique.

L'anhydride nitreux qui se produit lors de la préparation de l'acide oxalique (n° 174) par la réaction de l'acide nitrique sur le sucre ou l'amidon étant dirigé dans un flacon contenant de l'alcool amylique $C_5H_{11}(OH)$. L'absorption de N_2O_3 est énergique, il y a production d'eau et d'azotite d'amyle, $C_5H_{11}(NO_2)$, et le flacon s'échauffe rapidement; aussi, doit-on disposer ce flacon dans un vase qui, dès que la réaction sera établie, sera rempli d'un mélange réfrigérant (par exemple du sulfate de sodium cristallisé, mélangé d'acide chlorhydrique ordinaire).

De ce flacon, un tube conduira les gaz en excès dans une cheminée de fort tirage, car les vapeurs de l'éther amyl-nitreux sont mauvaises à respirer aussi bien que les vapeurs rutilantes. En outre l'acide cyanhydrique qui se produit en même temps que les vapeurs nitreuses s'accumule dans l'alcool et l'éther amylique. L'appareil est représenté fig. XXIII, pl. G.

Dès que l'opération sera à sa fin, que les

Digitized by Google

vapeurs nitreuses ne seront plus absorbées, on prendra le flacon, on y additionnera d'une solution étendue de potasse ou de soude caustique qui saturera les acides nitreux et cyanhydrique. La présence du cyanure pourra être facilement constatée dans les eaux de lavage au moyen du sulfate ferroso-ferrique acidulé de HCl qui donnera un précipité de bleu de prusse.

L'éther nitreux surnage, on le décante puis on le dessèche en y ajoutant du $CaCl_2$ en morceaux, enfin on le distille et il passe à la distillation vers 96°.

176. — Glycérine. — Corps gras neutres. — Acides gras, acide stéarique. — Saponification. — Savon de plomb, emplâtre simple.

Les graisses et les huiles naturelles sont des mélanges de corps gras neutres, spécialement de tristéarine, de tripalmitine et de trioléine, qui ne sont que des éthers de la glycérine, $C_3H_5(OH)_3$, alcool triatomique.

Pour obtenir la glycérine, on partira de ces corps gras neutres en leur faisant assimiler les éléments de trois molécules d'eau, pour les dédoubler en acides gras et en glycérine :

$$\underset{\text{tristéarine}}{C_3H_5(C_{18}H_{35}O_2)_3} + 3H_2O = \underset{\text{glycérine}}{C_3H_5(HO)_3} + 3\underset{\text{acide stéarique}}{C_{18}H_{36}O_2}$$

C'est ce phénomène de dédoublement qui a reçu le nom de *saponification*. Il peut s'opé-

Digitized by Google

rer, soit sous l'influence des bases, soit sous celle des acides, soit même sous celle de la vapeur d'eau surchauffée.

C'est cette réaction qui a lieu dans la préparation des *savons,* formés de stéarates, palmitates et oléates métalliques. Les savons alcalins seuls sont solubles.

Le *liniment oléocalcaire,* si utile pour la guérison des brûlures, est aussi un savon calcaire qu'on obtient en agitant 1 partie d'huile de lin avec 8 à 10 parties d'eau de chaux.

Pour préparer la glycérine, nous allons saponifier une matière grasse neutre par de la litharge et obtenir, en même temps, le savon plombique, utilisé en chirurgie sous le nom d'*emplâtre simple.*

On prend 100 grammes d'axonge, 100 gr. d'huile d'olive et 100 grammes de litharge en poudre fine; on fait fondre dans une capsule, puis on y ajoute 200 grammes d'eau. La masse étant chauffée, on remue constamment au moyen d'une spatule en verre et on remplace par de l'eau chaude l'eau qui s'évapore. La litharge perd sa couleur et il se forme une masse molle, gris jaunâtre ou rosé, durcissant par le refroidissement : c'est l'*emplâtre,* savon de plomb, insoluble dans l'eau.

Après l'avoir séparé de l'eau, on traitera celle-ci pour en retirer la glycérine qui s'est

Digitized by Google

formée lors de la saponification. Cette eau est précipitée par un courant de gaz acide sulfhydrique, pour en séparer le plomb qui pourrait s'y trouver; on filtre et la liqueur claire est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. On a ainsi la glycérine, $C_3H_8O_3$ ou $C_3H_5(HO)_3$, alcool triatomique, produit du dédoublement des corps gras.

177. — Savons alcalins.

On peut plus rapidement obtenir les savons alcalins. Voici comment on peut préparer du savon sodique.

On prend une lessive de soude caustique, marquant 16°B^é; on la met dans une capsule et l'on chauffe à l'ébullition; on y introduit par petites parties de l'huile d'olive et on agite constamment : le liquide prend une apparence laiteuse, l'huile s'émulsionne, se saponifie et au bout d'un certain temps, la réaction est complète. Pour séparer de la lessive le savon ainsi produit, on utilise la propriété qu'a l'eau salée de ne pas dissoudre le savon; on ajoute donc un peu d'une solution saturée de sel. On agite avec soin, puis on laisse reposer, le savon formé vient surnager et, après refroidissement, se présente en une couche solide, d'un blanc un peu jaunâtre. C'est le savon sodique qui, industriellement, est préparé pour *savon blanc, savon dur,* par opposition au savon potassique, qui constitue le *savon mou.*

Digitized by Google

La glycérine produite pendant cette réaction reste dans la lessive salée et pourrait être isolée par une distillation dans un alambic traversé par un courant de vapeur d'eau surchauffée à 300°.

—Si l'on traite un savon par de l'eau acidulée d'un acide minéral, on isolera le ou les acides gras (oléique, palmitique ou stéarique), qui formaient ce savon.

Dans l'industrie, on produit, par divers procédés de saponification, un mélange complexe de ces acides gras qui sont assez bien séparés mécaniquement, par expression, en acides gras solides (acide stéarique et acide palmitique, désignés vulgairement sous le nom de stéarine et utilisés dans la fabrication des bougies) et en acide gras liquide (acide oléique, appelé vulgairemént oléine).

178. — Stéarate de méthyle, $CH_3,C_{18}H_{35}O_2$.

On peut obtenir cet éther très-aisément en faisant digérer dans un ballon deux parties d'alcool méthylique, une partie d'acide stéarique et deux parties d'acide sulfurique concentré. On agite avec soin jusqu'à dissolution complète : la masse s'échauffe et après une demi-heure, la réaction s'est opérée et le stéarate de méthyle vient surnager sous forme de couche huileuse, qui se concrète par le refroidissement en une masse cristalline, insoluble

Digitized by Google

dans l'eau, d'apparence graisseuse et fusible à 85°C.

179. — Stéarate d'éthyle, éther stéarique.

L'éther stéarique, $C_2H_5,C_{18}H_{35}O_2$, pourrait être obtenu comme le stéarate de méthyle, mais nous le préparerons en mettant dans un ballon cinq parties d'alcool éthylique et une partie d'acide stéarique; on fait dissoudre autant que possible, puis on fait traverser cette solution alcoolique par un courant d'acide chlorhydrique pur et sec. On aperçoit vite, à l'échauffement du ballon, que la réaction s'opère, puis on voit surnager une couche huileuse. On fait passer le courant jusqu'à saturation complète, ce qui se voit à ce que le gaz qui sort du ballon fume à l'air. Ce point obtenu, on ajoute de l'eau chaude. Le stéarate d'éthyle se rassemble à la surface sous forme d'une couche huileuse qui devient solide par un refroidissement prolongé. Cet éther fond vers 32°; il est soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

180. — Glycérine trinitrique, triazotate de glycéryle, éther trinitrique de la glycérine, triazotine désignée vulgairement, mais improprement, sous le nom de **nitroglycérine.**

En faisant cette préparation, on ne devra point perdre de vue que la nitroglycérine est dangereuse à manier, qu'elle détonne violem-

Digitized by Google

ment et parfois spontanément. On n'opèrera donc que sur de très-petites quantités, de manière à n'obtenir que quelques gouttes du produit, quantité suffisante pour en démontrer les propriétés.

Pour la préparer, on fait d'abord un mélange de quatre volumes d'acide sulfurique à 66° et de deux volumes d'acide nitrique fumant. Cet acide azoto-sulfurique étant refroidi, on y verse, en agitant, un volume de glycérine sirupeuse; celle-ci se dissout immédiatement, puis le liquide se trouble, des gouttelettes huileuses, un peu jaunâtres, montent à la surface. On verse alors le tout dans 100 à 150 volumes d'eau froide. La nitroglycérine, $C_3H_5(AzO_3)_3$, insoluble dans l'eau se précipite et se rassemble au fond du vase en une couche transparente. On décante, on lave avec de nouvelle eau jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus de réaction acide.

181. — Alcool allylique.

Cet alcool, $C_3H_5(OH)$, dérive de la glycérine, sous l'action de l'acide oxalique à chaud, par l'élimination de deux hydroxyles (HO).

On peut expliquer la réaction en supposant qu'il se forme d'abord une monoformine glycérique,

$$C_3H_5(OH)_2(CHO_2),$$

qui se dédouble, vers la température de 200 à

Digitized by Google

230°, en alcool allylique, eau et anhydride carbonique

$$C_3H_5(OH)_2(CHO_2)=C_3H_5(OH)+H_2O+CO_2.$$

Pour préparer cet alcool, on prend quatre parties de glycérine et une partie d'acide oxalique cristallisé, que l'on place dans une cornue munie d'un appareil condenseur, on chauffe lentement, jusqu'à la température de 200°; on recueille séparément ce qui distille à partir de 200°, en continuant à pousser la température jusqu'à 260°. Cette partie de liquide contient de l'alcool allylique, que l'on séparera de l'acide formique et de l'eau en traitant par du carbonate de potassium desséché.

On rectifiera le produit; il bout vers 100°.

182. — Acide tartrique. — Tartrates métalliques.

Cet acide se rencontre dans beaucoup de plantes, soit à l'état libre, soit à l'état de sel potassique ou calcique.

Le jus de raisin contient du tartrate monopotassique; pendant la fermentation qui doit transformer ce jus en vin, ce tartrate se précipite pour former ces dépôts cristallins désignés sous le nom de *tartre du vin,* et qui contiennent spécialement du tartrate monopotassique, $C_4H_5KO_6$. Ce dépôt, généralement coloré *(tartre rouge),* sert à obtenir l'acide tartrique *droit* $C_4H_6O_6$ et pour y arriver, on opère comme suit :

Digitized by Google

Le tartre brut est mis en solution dans l'eau bouillante, on filtre et on y ajoute de la craie jusqu'à cessation d'effervescence; du tartrate calcique se précipite tandis que le tartrate bipotassique, tartrate neutre, reste en solution :

$$2C_4H_5KO_6+CaCO_3=C_4H_4CaO_6+C_4H_4K_2O_6+CO_2$$

On filtre, à la solution nouvelle on ajoute du chlorure de calcium pour précipiter, par double décomposition, du tartrate de calcium, qu'après lavage on réunit au premier précipité de ce même sel. Ce tartrate est délayé dans de l'eau et décomposé à chaud par de l'acide sulfurique étendu, en quantité convenable : il se forme du sulfate de calcium, insoluble, qu'on sépare par filtration, tandis que l'acide tartrique reste dissous. Cette solution, qui ne doit contenir que fort peu d'acide sulfurique libre, est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse et on fait cristalliser. On pourra purifier cet acide tartrique droit, en cristaux hémièdres, par une nouvelle cristallisation.

Tartrates. L'acide tartrique étant bibasique formera des sels neutres ou bimétalliques, et des sels acides ou monométalliques; il forme aussi beaucoup de sels doubles.

On obtient le tartrate monopotassique, bitartrate, $C_4H_5KO_6$, vulgairement la *crême de tartre,* en soumettant le tartre brut à plusieurs solutions à chaud et cristallisations par refroidissement.

Digitized by Google

Le *tartrate double de sodium et de potassium,* sel de Seignette, $C_4H_4KNaO_6$, se prépare en faisant bouillir 12 parties d'eau, puis y ajoutant 4 parties de crême de tartre pulvérisée et 3 parties de carbonate de sodium en cristaux. On filtre, on concentre la liqueur où le carbonate de sodium doit être en très-léger excès et après refroidissement, on obtient de beaux cristaux de *sel de Seignette.*

Les *émétiques* forment une classe de tartrates doubles fort importante, dont nous ne préparerons que l'*émétique proprement dit, tartre stibié* ou tartrate de potassium et d'antimoine $C_4H_4(SbO)KO_6$ qui cristallise en octaèdres à base rhombe, $C_4H_4(SbO)KO_6+aq$. Ces cristaux sont efflorescents et perdent leur eau de cristallisation à 100°.

Ce sel, qui est soluble dans 14,5 parties d'eau froide et dans 1,9 parties d'eau bouillante, se prépare en faisant bouillir dans 100 parties d'eau 12 parties de crême de tartre et 10 parties d'oxyde d'antimoine, préparé en décomposant le chlorure d'antimoine par le carbonate de sodium. On continue l'ébullition pendant une heure, en remplaçant l'eau qui s'évapore, puis on filtre à chaud; en laissant refroidir on obtient des cristaux d'émétique.

On peut purifier l'émétique par une nouvelle cristallisation.

Digitized by Google

183. — Ferrocyanure de potassium. — Cyanure de potassium.—Cyanure de mercure.—Cyanogène.

Le *ferrocyanure de potassium* se prépare en calcinant en vase clos du charbon azoté (provenant de la carbonisation de matières d'origine animale, telles que débris de corne, de peaux, sang, etc.) avec du carbonate de potassium et du fer. Nous ne préparerons pas ce corps, que le commerce nous fournit en abondance sous le nom de *prussiate jaune de potasse,* K_4FeCy_6+6 aq.; mais nous nous en servirons comme point de départ pour les quelques préparations cyanogénées que nous allons faire.

Cyanure de potassium. Nous obtiendrons ce sel en calcinant au rouge dans une cornue ou un creuset de grès bien fermé, du ferrocyanure de potassium préalablement desséché. Après refroidissement, la cornue étant cassée, on pulvérise la masse dure et noire qu'elle renferme et on l'épuise par de l'alcool bouillant qui dissout le KCy en laissant pour résidu le charbon et le carbure de fer,

$$K_4Fe(CAz)_6=4K(CAz)+FeC_2+Az_2$$

La solution alcoolique étant évaporée, laisse le cyanure de potassium pour résidu. On obtient plus facilement le cyanure de potassium du commerce, appelé souvent *cyanure selon Liebig,* en calcinant dans un creuset de fer le

Digitized by Google

ferrocyanure (1 p.) mêlé de carbonate de potassium (3 p.); mais le cyanure ainsi obtenu est mêlé de cyanate de potassium. C'est ce sel impur qu'on emploie en photographie et en galvanoplastie.

Cyanure de mercure. Nous préparerons ce cyanure en décomposant le ferrocyanure par le sulfate mercurique : 1 partie de prussiate jaune et 2 parties de sulfate mercurique sont dissoutes dans 8 à 10 parties d'eau et on fait bouillir pendant 15 à 20 minutes. On filtre ensuite et le cyanure mercurique, $HgCy_2$, cristallise par le refroidissement de la liqueur filtrée.

Le *cyanogène* est préparé par la décomposition du cyanure de mercure : on prend de ce cyanure bien sec, on l'introduit dans une petite cornue et on calcine. C'est une opération tout à fait analogue à celle de la préparation de l'oxygène (n° 13).

On recueillera le cyanogène sur le mercure; l'eau en absorbe 4 1/2 fois son volume. La densité du cyanogène est 1,8064.

Nous ne préparerons pas l'acide cyanhydrique qui constitue l'un des poisons les plus redoutables que l'on connaisse.

184. — Distillation sèche de la houille. — Benzine. — Phénol. — Nitrobenzine. — Nitrophénol, acide picrique.

Quand on soumet la houille à la distillation

Digitized by Google

sèche, par exemple, en la chauffant dans une cornue de grès munie d'un tube de dégagement et d'appareils de condensation et de réception, on obtient des produits fort variables en qualité et en quantité, suivant la nature de la houille, la température et la rapidité de la distillation.

100 kilogrammes de houille donnent :

1° Gaz.	CH_4, C_2H_4 etc. H, CO, CO_2 H_2S, AzH_3, etc.	22 à 25 mèt. cub.
2° Liquides.	a) *Eaux ammoniacales*	6 à 7 k.
	b) *Goudrons*, mélange complexe de combinaisons aromatiques, benzine, toluène, phénol, etc.	4 à 7 k.
3° Solides.	*Coke* (carbone mélangé avec les matières minérales)	70 à 75 k.

Les *gaz* ainsi préparés, débarrassés des produits non combustibles et de certaines impuretés, servent pour l'éclairage. Les eaux ammoniacales sont utilisées, comme nous l'avons vu (n° 32), pour la préparation de l'ammoniaque.

Les *goudrons* sont souvent redistillés pour en retirer différents produits, tels que les *huiles légères* (d'où l'on extrait principalement la benzine) et les *huiles lourdes*, qui servent

Digitized by Google

surtout à la préparation du phénol (acide phénique).

Il reste comme résidu de la distillation du goudron une matière poisseuse, plus ou moins sèche, suivant qu'on a poussé la distillation plus ou moins loin : c'est le *brai gras* ou le *brai sec,* utilisé dans l'industrie des charbons agglomérés.

Si l'on pousse la distillation plus loin encore, il ne reste plus dans la cornue que du coke.

De 100 parties de goudron on obtient :

huile légère (entre 60° et 150°) . .	4 à 6
huile lourde (de 150° à 350°) . . .	20 à 30
brai	55 à 70

Des distillations fractionnées pourront permettre de séparer les différents hydrocarbures, *benzine,* etc.

Expériences. — On pourra décomposer de la vapeur de benzine qu'on fera passer à travers un tube en porcelaine rempli de pierre ponce chauffé au rouge vif, il y aura formation de diphényle et de gaz hydrogène.

Un condenseur de Liebig placé à la suite du tube chauffé permettra de recueillir le diphényle avec de la benzine non décomposée, on recevra ces liquides dans un flacon muni d'un tube recourbé qui pourra conduire l'hydrogène sous une cloche placée dans une cuve à eau.

Séparation des phénols. Nous allons traiter des huiles lourdes, qui contiennent encore des hydrocarbures plus ou moins volatils, des phénols et aussi un peu d'aniline, etc.

On agitera ces huiles avec 5 % de leur poids

Digitized by Google

d'acide sulfurique concentré pour les débarrasser des bases, de quelques hydrocarbures et d'un peu de naphtaline.

On enlèvera ensuite les huiles qui surnagent, on les lavera avec de l'eau, puis on séparera les hydrocarbures des phénols en y ajoutant 20 % d'une solution de soude caustique à 20°B; on agite bien à différentes reprises. Les phénols se dissolvent dans l'alcali, tandis que les hydrocarbures restent intacts et surnagent. On décante et une distillation fractionnée de ce produit permettra d'en extraire les différents hydrocarbures. Enfin, la solution alcaline sera traitée par un acide, on séparera les phénols qui viennent surnager et qu'on isolera.

Acide picrique. Le phénol, $C_6H_5(HO)$, réagissant sur l'acide nitrique donne divers dérivés nitrés, parmi lesquels l'acide picrique ou trinitrophénol, $C_6H_2(AzO_2)_3(HO)$, est le plus important.

Pour l'obtenir, on opérera avec précaution, vu la vivacité des réactions et les propriétés explosives de l'acide picrique et des picrates. On prendra 5 grammes de phénol et 5 gr. d'acide sulfurique concentré que l'on mettra dans un tube à réaction, on chauffe jusque vers 100° jusqu'à ce qu'une goutte du liquide devenu clair puisse se dissoudre dans de l'eau sans donner de trouble. On a ainsi l'acide

Digitized by Google

phénolsulfonique, $C_6H_4(HSO_4)(HO)$. Cela étant, on prend une cornue tubulée, munie d'un tube de dégagement conduisant à une bonne cheminée ou à travers un appareil d'absorption plein d'acide sulfurique concentré. On met dans cette cornue 20 grammes d'acide nitrique, on fixe dans la tubulure un entonnoir à robinet dont la douille effilée plonge dans l'acide nitrique; c'est par cet entonnoir qu'on fait arriver, petit à petit, l'acide phénolsulfonique en ayant soin d'agiter. On peut même avoir à refroidir, si la réaction se fait sur de plus grandes quantités.

Tout l'acide sulfonique ayant été ajouté, on continue l'attaque, on ajoute de nouveau 10 grammes d'acide azotique et l'on chauffe pour attaquer la matière résineuse et gluante qui s'est formée. On évapore en grande partie l'acide, en ayant bien soin de ne pas aller jusqu'à sec, ce qui pourrait provoquer une vive inflammation de la masse. — On obtient ainsi un liquide sirupeux qui se solidifie par le refroidissement. On traite par l'eau bouillante qui dissout l'acide picrique, ce qui permet de le séparer des parties goudronneuses insolubles. On laisse refroidir et l'acide picrique cristallisera en très grande partie.

On peut le purifier, soit par cristallisations successives, soit en le transformant en picrate

Digitized by Google

sodique, et en le reprécipitant par l'acide sulfurique.

Nitrobenzine. De même, la benzine donne avec l'acide nitrique plusieurs dérivés nitrés dont le plus important est la *nitrobenzine, essence de mirbane* ou *essence artificielle d'amandes amères,* $C_6H_5(AzO_2)$.

La benzine du commerce étant loin d'être pure donnera lieu à des nitrobenzines impures contenant des nitrotoluènes, nitrocumènes, etc.; on pourra aussi avoir comme impuretés, de l'acide picrique ou de la nitronaphtaline, si la benzine contenait du phénol ou de la naphtaline.

Pour éviter les accidents qui pourraient résulter de la distillation et de l'évaporation de pareils produits, on devra n'opérer que sur des benzines assez pures, bouillant entre 80° et 95°.

On mettra 10 grammes de benzine dans une cornue tubulée, disposée de manière à ce qu'on puisse activement refroidir. A la tubulure est fixée la douille effilée d'un entonnoir plongeant dans la benzine et c'est par là qu'on fait arriver, sous un mince filet, 30 grammes d'acide azoto-sulfurique (2 parties acide azotique à 40° et 1 partie acide sulfurique à 66°) en ayant soin d'agiter et de refroidir. Si on n'opère que sur de petites quantités la formation du nitro-

Digitized by Google

benzol est assez rapide. Les vapeurs nitreuses, peu abondantes, d'ailleurs, sont dirigées vers la cheminée ou vers un appareil d'absorption.

Quant à la masse restée dans la cornue, on décante la nitrobenzine qui surnage, on la lave à l'eau à plusieurs reprises et avec soin, puis on la fait traverser par un courant de vapeur d'eau pour enlever la benzine inattaquée et on a ainsi, sans distillation, l'*essence de mirbane* telle qu'elle est livrée au commerce.

Le produit obtenu présentera des propriétés qui s'écarteront d'autant plus de celles de la nitrobenzine pure que la benzine employée contenait davantage des homologues supérieurs.

Naphtaline. — La naphtaline est contenue en abondance dans le goudron de houille (20 %) et même dans les huiles lourdes qui en proviennent et d'où le froid peut la faire cristalliser. C'est de ce produit qu'on la retire habituellement; mais nous pourrons l'obtenir plus aisément en partant des dépôts de naphtaline impure qui obstruent parfois les tuyaux de conduites des usines à gaz.

Ces dépôts de naphtaline seront pressés dans un drap pour en éloigner les substances liquides, aniline, phénol, etc., que d'ailleurs on pourrait enlever plus complètement par un traitement à l'acide sulfurique de 40°B (acide à 66° étendu de son poids d'eau), puis par un

Digitized by Google

traitement à la lessive de soude caustique, suivi de lavages à l'eau chaude. Pour obtenir la naphtaline cristallisée, on sublimera le résidu en le chauffant dans une bassine en fer recouverte d'un papier joseph tendu, collé et percé d'une quantité de trous au moyen d'une épingle ou de la pointe d'un canif; puis le tout est surmonté d'un cône sublimatoire en carton. On obtient ainsi de larges lamelles, minces et brillantes, de naphtaline, $C_{10}H_8$, fusible à 79°.

185. — Extraction du tannin de la noix de galle.

Le tannin existe dans diverses plantes : l'écorce du chêne, que l'on utilise pour le tannage des peaux, en contient de 10 à 12 % et la noix de galle en contient près de 60 %. C'est de cette noix que l'on retire le tannin

$$C_6H_2<\begin{matrix}(OH)_3\text{—}(HO)_2\\ CO\text{—}O\end{matrix}>C_6H_2\text{—}CO_2H$$

On concasse de la noix de galle jusqu'à avoir une poudre grossière; on introduit cette poudre dans un appareil à déplacement, muni d'un tampon d'ouate à la partie inférieure. Cet appareil est fixé sur la tubulure centrale d'un flacon de Woolf à deux tubulures et un tube est ajusté pour relier la seconde tubulure de ce flacon à l'orifice de l'appareil à déplacement. Le tout étant ainsi monté, on ferme le robinet de l'appareil et l'on recouvre la noix de galle d'éther ordinaire, qui contient toujours au

Digitized by Google

moins 10 % d'eau; on laisse macérer un quart d'heure, puis on ouvre le robinet et l'on reçoit la solution dans le flacon. On répète cette opération à trois ou quatre reprises, puis on laisse le tout reposer pendant quelques heures.

Le tannin, beaucoup plus soluble dans l'eau que dans l'éther, a enlevé l'eau de l'éther ordinaire et il s'est ainsi formé deux et parfois trois couches distinctes, dont l'inférieure, sirupeuse, ambrée, est chargée de tannin et ne contient que peu d'éther. On sépare cette couche inférieure au moyen d'une pipette ou d'un entonnoir à robinet; on la lave à plusieurs reprises avec de l'éther, puis on la met dans une soucoupe que l'on place dans une étuve à eau : après un certain temps, l'eau et l'éther se sont évaporés et dans la soucoupe se trouve le tannin sous forme d'une masse légère, boursouflée, de couleur jaunâtre.

Quelques réactions de ce tannin sont intéressantes : citons la précipitation de beaucoup de solutions métalliques, spécialement celle des sels ferriques (précipité noir bleuâtre), celle de la gélatine, de l'albumine, de l'émétique, et l'absorption du tannin par les peaux fraîches qui deviennent dès lors imputrescibles et imperméables (tannage des cuirs).

Encre noire. — L'encre ordinaire, en somme, ne paraît être que de l'eau épaissie par de la

Digitized by Google

gomme arabique et tenant en suspension du tannate ferrique, formé par l'infusion de noix de galle réagissant sur le sulfate de fer.

Le tannin ne donne pas de précipité avec les sels ferreux; on s'explique ainsi le noircissement de l'encre par l'oxydation lente à l'air du sulfate ferreux.

On aura une bonne encre ordinaire en prenant 10 grammes de noix de galle d'Alep, grossièrement broyée et en les épuisant à plusieurs reprises par l'eau bouillante, de manière à avoir un demi litre de décoction qu'on laisse refroidir et qu'on filtre; on y ajoute ensuite 30 grammes de gomme arabique en solution concentrée, puis une solution concentrée de 30 grammes de sulfate ferreux (vitriol vert), transformé à la surface en sel ferrique. — Le mélange est abandonné quelques jours à l'oxydation lente, puis on le conserve en vase clos. — On pourra empêcher la moisissure en y ajoutant une goutte de phénol.

186. — Alcaloïdes des quinquinas. — Quinine. — Cinchonine. — Sulfate de quinine.

C'est de l'écorce des quinquinas que l'on extrait la quinine. Pour préparer la quinine, la cinchonine, etc., on prend de l'écorce de quinquina jaune, réduite en poudre grossière; on y ajoute 10 parties d'eau acidulée par 25 % d'acide chlorhydrique et l'on fait bouillir pen-

Digitized by Google

dant une heure. La décoction ayant été filtrée à travers un linge, le résidu est bouilli de nouveau avec un peu d'eau acidulée, ce qui donne une nouvelle liqueur qu'on réunit à la première décoction et on laisse refroidir la liqueur. Un petit excès de lait de chaux y est ajouté par petites portions, jusqu'à réaction alcaline. — Il se forme un précipité complexe formé de quinine, de cinchonine, de matières colorantes, etc., mélangées avec l'excès de chaux; on filtre à travers un linge fin et on exprime le plus de liquide que possible : le dépôt est alors desséché complètement à une douce chaleur, puis on le traite dans un ballon, chauffé au bain-marie, par de l'alcool à 90 % jusqu'à l'ébullition. Après cela, on filtre et l'alcool filtré est placé dans la cornue d'un appareil distillatoire. On épuise ainsi le marc à plusieurs reprises avec de l'alcool et ces solutions alcooliques filtrées étant réunies dans la cornue sus-indiquée, on distille ensuite pour recueillir les trois quarts de l'alcool. — Le liquide restant dans la cornue se refroidissant laisse cristalliser la *cinchonine;* la *quinine,* plus soluble, reste en solution. On filtre et le liquide clair est saturé par un peu d'acide sulfurique dilué; on chasse ensuite tout l'alcool par distillation et on obtient des cristaux de *sulfate de quinine* brut, tandis que l'eau-mère

Digitized by Google

retient du sulfate de cinchonine, beaucoup plus soluble.

On reprend ces cristaux de sulfate de quinine, on en fait une bouillie avec de l'eau chaude, on y mélange du noir animal, puis on abandonne la masse pendant quelques heures pour que la décoloration soit suffisante. On reprend la masse par de l'eau bouillante, on filtre à chaud et la liqueur filtrée laisse déposer des cristaux de sulfate de quinine bien blancs que l'on sèche à l'étuve à une douce température. La solution de ce sulfate, décomposée par l'ammoniaque, donnera la quinine, $C_{20}H_{24}Az_2O_2$, sous forme d'une poudre blanche amorphe.

MATIÈRES ALBUMINOIDES.

Ces matières, qui existent aussi dans le règne végétal, sont particulièrement abondantes dans le règne animal; souvent elles sont désignées sous le nom de substances *protéiques* ou *protéiniques*.

On distingue plusieurs groupes de ces matières albuminoïdes qui se présentent généralement sous forme amorphe, mais dont on connaît aussi des variétés cristallisées ou cristalloïdes. Ces matières jouent parfois le rôle d'acide, parfois le rôle de base, d'autres fois elles sont neutres. La plupart de ces composés

Digitized by Google

azotés sont imparfaitement connus. — Les éléments Carbone, Hydrogène, Oxygène et Azote qui s'y trouvent toujours les ont fait désigner sous le nom de composés quaternaires neutres ; outre ces éléments, on y trouve spécialement de très-petites quantités de soufre et parfois de phosphore, etc. ; divers sels y sont en quantité tellement faible que l'on ne connaît point le rôle qu'ils y jouent. Aussi, les analyses de ces substances sont toujours très-difficiles et sujettes à bien des erreurs d'appréciation.

Composition. — Diverses analyses des matières albuminoïdes donnent pour la composition de ces corps, les chiffres suivants :

C	52.7 à 54.5 %
H	6.9 à 7.3
Az	15.4 à 16.5
O	20.9 à 23.5
S	0.8 à 1.8

Ces nombres conduisent à des formules brutes bien complexes, par exemple $C_{72}H_{112}Az_{18}SO_{22}$, (formule de Lieberkühn), et rien ne prouve que cette expression ne doive être doublée ou triplée. Quant à la constitution moléculaire, elle n'est point encore connue.

Nous ne soumettrons à nos opérations que les plus importantes de ces matières, particulièrement l'albumine, la fibrine, la caséine, qui sont des matières albuminoïdes propre-

Digitized by Google

ment dites, et la gélatine et la chondrine, qui ne sont que des produits de transformation moléculaire de certains tissus de l'organisme, désignés sous le nom de substances collagènes.

187. — Sang. — Sérum. — Caillot. — Albumine du sang, Sérine. — Fibrine. — Globules du sang. — Albumine de l'œuf.

Le *sang* est un liquide qui paraît d'une couleur rouge cerise-clair. Le sang veineux est d'une nuance plus foncée que le sang artériel. Il consiste en globules rouges nageant dans un liquide clair.

Le sang n'est pas transparent; il a une saveur saline et une odeur fade, qui se développe surtout sous l'influence de l'acide sulfurique.

Aussitôt que le sang est retiré de l'organisme, il devient d'abord visqueux et *se coagule* plus ou moins rapidement en une masse peu résistante, feutrée, d'un rouge foncé, c'est le *caillot,* qui se resserre ensuite en devenant plus dense et en expulsant un liquide jaunâtre, le *sérum,* riche en albumine.

Le caillot se compose surtout des globules rassemblés par la fibrine concrétée, tandis que le sérum renferme surtout de l'eau chargée d'albumine et d'autres substances solubles.

Les *globules rouges du sang* sont de petits disques circulaires, biconcaves, c'est-à-dire plus épais sur les bords qu'au centre; ces globules

Digitized by Google

sont microscopiques, leur diamètre n'excédant pas 7,5 millièmes de millimètre. Ils sont remarquables par la tendance qu'ils ont à s'empiler et sont constitués fondamentalement par de l'*hémoglobine,* bien reconnaissable au spectroscope par ses raies d'absorption. Le fer qui entre dans la composition du sang paraît faire partie intégrante de l'hémoglobine.

Le sang doit la propriété de se coaguler à de la fibrine (2 à 4 ‰) qui en se concrétant, en se séparant du plasma du sang, emprisonne les globules sanguins pour former le caillot.

Voici un diagramme indiquant ces relations :

Sang { globules du sang . . . . { fibrine / sérum } caillot
plasma du sang }

Enfin, la composition moyenne du sang humain, à l'état physiologique, est :

Eau	781.6	parties sur 1000
Globules (secs)	135.0	»
Matières albuminoïdes	70.0	»
Fibrine	2.5	»
Graisses	1.6	»
Matières extractives / Sels solubles	8.4	»
Phosphates terreux	0.35	»
Fer	0.55	»
	1000.00	

Fibrine. — Quand on fouette le sang au

Digitized by Google

sortir de la veine, la fibrine s'attache aux baguettes en filaments isolés et la plus grande partie des globules reste en suspension dans le liquide. Cette fibrine ainsi isolée, soumise à un lavage suffisant à l'eau, donne de la fibrine assez pure, un peu jaunâtre.

On peut aussi retirer la fibrine du caillot : pour cela, on le débarrasse des globules en le malaxant sous un filet d'eau; mais l'opération est longue, imparfaite et elle ne fournit qu'une fibrine jaunâtre.

Albumine. — Quant au sérum, c'est le plasma sanguin moins la fibrine concrétée; c'est de l'eau chargée de 7 à 8 % d'albumine, de sels et de matières diverses solubles.

L'albumine, *sérine,* qui s'y trouve a de grandes ressemblances avec l'albumine type, du blanc d'œuf; elle n'est d'ailleurs pas la seule matière albuminoïde du sérum, lequel contient encore un peu de caséine, de la paraglobuline, de la fibrine soluble, etc., que nous n'avons pas à étudier ici.

On peut retirer l'albumine du sérum (sérine) de la même manière que l'albumine du blanc d'œuf. On étend d'abord ces matières (sérum ou blanc d'œuf battu) d'une quantité convenable d'eau; on précipite les autres matières albuminoïdes par un peu d'acide acétique ou par un courant de gaz anhydride carbonique,

Digitized by Google

puis le liquide filtré est neutralisé par du carbonate de sodium et dialysé en renouvelant souvent l'eau du dialyseur. Cette eau entraîne toutes les substances cristalloïdes tandis que l'albumine (substance colloïde) ne passe pas à travers la paroi du dialyseur.

On peut aussi obtenir l'albumine en précipitant par l'acétate basique de plomb. L'albuminate de plomb précipité est lavé avec soin; puis, l'ayant délayé dans de l'eau, on le décompose par un courant de gaz anhydride carbonique. On filtre pour séparer le carbonate de plomb et on a une solution d'albumine qui, souvent, contient un peu de plomb qu'on peut enlever par quelques bulles d'hydrogène sulfuré.

188. — *Caséine.* — Le lait des mammifères, que nous avons utilisé (n° 148) pour en retirer du sucre de lait, contient aussi des globules de matière grasse 30 à 35 % et de la *caséine* dans des proportions bien variables.

Nous avons vu (n° 148) l'action de la *présure* sur le lait frais.

Abandonné au repos, le lait se sépare en deux couches : au-dessus, la *crême,* ou réunion des globules de matière grasse dont on peut retirer le *beurre;* au-dessous, le lait écrémé qui contient, avec toutes les parties solubles, encore une certaine quantité de matière grasse. Au

Digitized by Google

bout d'un certain temps, le lait devient acide par l'acidification du sucre de lait, et, sous l'influence de cet acide lactique, le lait se *caille,* la caséine se *coagule* et reste plus ou moins longtemps en suspension dans le *petit-lait* aigri.

La *caséine* pourra être obtenue en précipitant du lait frais par du sulfate de magnésium. Le précipité, lavé avec de la solution saturée de ce sel, est ensuite redissous dans l'eau pure, ce qui permet de séparer la matière grasse (le beurre) par filtration. Le liquide clair est ensuite précipité par l'acide acétique étendu, ce qui donne la caséine, qu'il suffira de filtrer et de laver.

On peut obtenir plus facilement cette substance en ajoutant au lait frais un peu de soude caustique jusqu'à réaction franchement alcaline, puis agitant le tout avec de l'éther, pour séparer la matière grasse; on décantera ensuite la liqueur éthérée et on précipitera le lait alcalin débarrassé de graisse au moyen d'acide acétique étendu. Le précipité de caséine est ensuite lavé avec soin à l'eau pure.

Caséine artificielle. — Quand on traite l'albumine par une lessive de soude ou de potasse caustique, on obtient un produit semblable à la caséine du lait et que l'on désigne souvent sous le nom d'*albuminate alcalin* ou de *caséine artificielle.*

Digitized by Google

Légumine. — On trouve dans les pois, les haricots, etc., un principe analogue par ses propriétés et sa composition à la caséine du lait et que, pour cette raison, on a désigné sous le nom de *caséine végétale* ou de *légumine.*

Gluten. — Enfin, le *gluten* qui donne à la farine de blé la propriété de faire pâte liante avec l'eau est aussi une matière azotée que nous avons extraite (n° 146) et qui, par ses caractères et sa composition, se rapproche des matières albuminoïdes et notamment de la fibrine.

PRODUITS DE TRANSFORMATION.

189. — Osséine. — Gélatine. — Chondrine. — On prendra des os débouillis et on les traitera par de l'acide chlorhydrique étendu au 1/5; toute la matière minérale se dissout à la longue et l'os, tout en conservant sa forme, se change en une masse molle, flexible, élastique, que l'eau froide amollit mais ne dissout pas, c'est l'*osséine.*

Après avoir lavé à plusieurs reprises cette osséine avec de l'eau froide, pour bien la priver d'acide, on la fera bouillir avec de l'eau : elle se dissout et se transforme en *gélatine,* dont la solution se prend en gelée par le refroidissement.

Digitized by Google

Le derme, les tendons et divers autres tissus collagènes sont aussi transformés en gélatine, si on les soumet à l'action prolongée de l'eau à l'ébullition. (Fabrication de la *colle forte,* au moyen des rognures de peaux, etc.)

On obtient un produit tout à fait analogue en traitant les cartilages par de l'acide chlorhydrique étendu, ce qui fournit du *chondrogène,* lequel, bouilli avec de l'eau, se dissout et se transforme en *chondrine,* tout à fait analogue à la *gélatine.*

Ces produits de transformation se distinguent essentiellement, de même que les tissus qui les fournissent, des matières albuminoïdes proprement dites : ils contiennent plus de carbone et ne paraissent renfermer ni soufre ni phosphore.

On attribue généralement à la gélatine la formule $C_6H_{16}Az_2O_2$.

190. — Caractères des substances azotées naturelles. On reconnaîtra assez facilement la présence de l'*azote* dans des matières organiques azotées *naturelles,* soit végétales, soit animales. En effet, toutes ces substances, chauffées en vases clos après avoir été mélangées d'alcali caustique ou de chaux sodée, laissent dégager l'azote à l'état d'ammoniaque, gaz bien reconnaissable (n° 80). Si la matière azotée est riche en azote elle dégage, quand on la

Digitized by Google

brûle à l'air, une odeur particulière (de laine brûlée) et la simple distillation sèche, en vases clos, fait dégager de l'ammoniaque ou du carbonate d'ammoniaque.

En chauffant ces mêmes matières avec un fragment de potassium, l'azote forme du cyanure de potassium qui se reconnaît au précipité bleu qu'il produit dans la solution de sulfate ferroso-ferrique.

Enfin, les matières azotées naturelles chauffées avec de l'oxyde cuivrique dégagent de l'azote libre.

191. — Caractères des substances albuminoïdes. — Les plus importantes de ces matières sont généralement caractérisées :

1° par l'action de la *chaleur,* qui *coagule* l'albumine dissoute, mais non la caséine;

2° par la *coloration jaune* qu'elles prennent sous l'influence de l'acide nitrique concentré;

3° par la *coloration violacée* intense qu'y produit l'acide chlorhydrique fumant;

4° par la *coloration bleue ou violette* avec le sulfate de cuivre et un excès de potasse. Les solutions des matières albuminoïdes traitées à froid par une petite quantité de sulfate de cuivre et un excès de potasse donnent une liqueur bleue ou violette. Si les matières albuminoïdes sont solides et qu'on les touche successivement avec une goutte de sulfate de

Digitized by Google

cuivre puis avec une goutte de potasse et qu'on lave ensuite avec de l'eau, l'endroit touché reste coloré en *violet*;

5° par la *coloration rouge foncé* qui se manifeste sous l'influence du réactif de Millon.

Ce réactif est une solution de nitrate mercurique acide, contenant de l'acide nitreux. On le prépare en dissolvant à froid d'abord, puis à l'aide d'une douce chaleur, du mercure dans son poids d'acide nitrique concentré; on étend ensuite la solution nitrique du double de son volume d'eau. On laisse refroidir, et en repos, pendant quelques heures, puis on décante le liquide de dessus les cristaux qui se sont déposés. C'est la solution ainsi obtenue qui constitue le réactif de Millon. Ce réactif est tellement sensible que la coloration rouge se produit encore dans des liqueurs qui ne renferment qu'un dix-millième de matière albuminoïde.

6° Ces matières, abandonnées à elles-mêmes en présence de l'air et de l'eau, s'altèrent rapidement, entrent en putréfaction et dégagent des gaz fétides (par suite de la présence du soufre et du phosphore).

— La distinction des différentes substances albuminoïdes entre elles est des plus difficile. Nous récapitulons, pour terminer, les propriétés et les réactions les plus importantes des corps que nous venons de préparer :

Digitized by Google

DÉSIGNATION DES SUBSTANCES.	SOLUBILITÉ.	ACTION DES ACIDES MINÉRAUX.	ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.	RÉACTIONS DIVERSES.
ALBUMINE du sang, (SÉRINE). ALBUMINE de l'œuf.	Soluble dans l'eau, se coagule par la chaleur vers 70 à 75°. Insoluble dans l'alcool qui la précipite.	Précipitée, sauf par l'acide phosphorique.	n'est pas précipitée.	L'albumine se coagule sous l'action de la chaleur, sauf en présence des alcalis; il faut donc pour cet essai acidifier par l'acide acétique (donc, pour la recherche de l'albumine dans les liquides pathologiques il faut acidifier légèrement par l'acide acétique). Un excès d'acide redissout.
ALBUMINE COAGULÉE.	Insoluble dans l'eau et dans l'alcool.	insol. dans les acides étendus.	insoluble.	insoluble dans les solutions de carbonate et de chlorure de sodium.
FIBRINE — (Se trouve dans le sang).	Insoluble dans l'eau et dans l'alcool.	insoluble.	soluble.	soluble dans une solution étendue d'azotate de potassium.
CASÉINE (se trouve dans le lait).	Soluble dans l'eau, ne se coagule pas par la chaleur — l'alcool la précipite.	précipitée.	précipitée sol. exc. R.	précipitée par le sulfate de magnésium, par la présure.
GÉLATINE (produit de transformation de l'osséine, etc. par l'ébullition dans l'eau).	Insoluble dans l'eau froide, où elle se gonfle; l'eau bouillante la dissout; par le refroidissement, la solution se prend en gelée.	pas de précipité.	pas de précipité.	ne précipite pas le chlorure mercurique, ni l'alun; précipitée par le tannin.
CHONDRINE (transformation analogue des cartilages).	id.	précipité soluble dans un excès R.	précipité soluble dans excès R.	précipité par le chlorure mercurique et par l'alun; ne donne qu'un trouble léger par le tannin.

Digitized by Google

QUELQUES DONNÉES NUMÉRIQUES UTILES.

I. Gaz. — Densité, poids du litre et solubilité.

GAZ	DENSITÉ prise par rapport à air = 1 d.	DENSITÉ H = 1 $d \times \frac{28.943}{2}$	POIDS moléculaire	POIDS d'un litre à 0° et à 0m76 de pression	COEFFICIENT de SOLUBILITÉ dans l'eau à 15° c.
				gr.	
Acide chlorhydrique	1.204	18.295	36.5	1.635	456.8
— sulfhydrique	1.171	16.950	34.0	1.523	3.2326
Air atmosphérique	1.00	$\frac{28.943}{2}$		1.293	0.0179
Ammoniaque	0.597	8.635	17.0	0.761	727.2
Anhydride carbonique	1.529	22.125	44.0	1.977	1.002
— sulfureux	2.76	39.985	80.0	2.87	47.276
Azote	0.97	14.040	28.0	1.256	0.0148
Chlore	2.47	35.745	71.0	3.165	2.38
Ethylène	0.971	14.055	28.0	1.254	0.1615
Hydrogène	0.069	1.000	2.0	0.089	0.0193
Méthane	0.558	8.075	16.0	0.716	0.0390
Oxyde azotique	1.039	15.035	30.0	1.343	0.2748
Oxyde de carbone	0.968	14.005	28.0	1.254	0.0243
Oxygène	1.106	16.005	32.0	1.430	0.0299
Protoxyde d'azote	1.527	22.095	44.0	1.971	0.7778

N. B. 11.163 litres d'Hydrogène à O°C et à une pression de o^{m}76, pèsent juste 1 gramme.

II. Table des densités à 12°,5 correspondant aux degrés de l'aréomètre Baumé.

°Bé	d	°Bé	d	°Bé	d
0	0.999	12	1.087	36	1.319
1	1.006	14	1.103	40	1.367
2	1.013	16	1.120	43	1.406
3	1.020	18	1.137	46	1.477
4	1.027	20	1.155	50	1.506
5	1.034	22	1.173	53	1.553
6	1.041	24	1.192	56	1.604
7	1.048	26	1.211	60	1.676
8	1.056	28	1.231	63	1.735
9	1.064	30	1.252	66	1.798
10	1.071	33	1.284	70	1.890

Digitized by Google

III. Mélanges réfrigérants le plus ordinairement employés.

Eau et sels.	Nombre de parties	Nombre de degrés dont la température s'abaisse
nitrate d'ammonium, en poudre	1	26
eau	1	
nitrate d'ammoniaque	1	29
carbonate de sod. cristallisé, en poudre	1	
eau	1	
Glace et sels.		
glace pilée	1	17
sel marin pulvérisé	1	
glace pilée	2	20
sel marin pulvérisé	1	
glace pilée	3	48
chlorure de calcium hydraté pulvérisé	4	
Acides et sels.		
sulfate de sodium cristallisé en poudre	8	27
acide chlorhydr. ord.	5	

IV. Température d'ébullition de solutions saturées.

	Quantité de sel dissous en 100 parties d'eau	Ebullition
Chlorure de baryum	60.1	104°4 c.
Carbonate de sodium	48.5	104°6
Chlorure de sodium	41.2	108°4
Azotate de potassium	335.1	115°9
Carbonate de potassium	205.0	135°0
Azotate de calcium	363.0	151°0
Chlorure de calcium	325.0	179°5

V. Poids des monnaies.

Argent.	Pièce de	0.50	franc	2.5 gr.
	—	1	—	5
	—	5	—	25
Cuivre belge	—	1	centime	2
	—	2	—	4
Nickel id.	—	5	—	3
	—	10	—	4.5
	—	20	—	7
Bronze français.	—	5	—	4.8
	—	10	—	9.6

Digitized by Google

INDEX ALPHABÉTIQUE.

Le manuel de manipulations et celui de chimie opératoire ont chacun une pagination indépendante. Malgré cela, cet index renferme la matière de tout l'ouvrage : les articles se rapportant au manuel de manipulations chimiques sont en italique, *tandis que les indications en* caractère romain *se rapportent à la seconde partie, c'est-à-dire au manuel de chimie opératoire. En regard de chacune de ces dernières, on trouve deux chiffres : le premier est celui des numéro d'ordre des préparations, le dernier indique la page.*

Absorption. 171
Acétamide, 167. . . . 214
Acétate d'éthyle, 166. . 213
Acétates métalliques, 165. 212
Acétate de plomb, 104. . 125
Acides (Recherche des) 142 178
Acide acétique, 164 . . 209
Acide chlorhydrique, 8,9, 16
Acide disulfurique, 29. . 44
Acide de Nordhausen, 29. 44
Acide fluorhydrique, 9 . 19
Acide formique, 170 . . 217
Acide gras, 176. . . . 230
Acide hippurique, 172 . 225
Acide hydrofluosilicique, 45 70
Acide hypochloreux, 24 . 37
Acide iodhydrique, 11 . 20
Acide métaphosphorique 42 66
Acide nitrique, 40. . . 59
Acide nitrique fumant, 40 59
Acide orthophosphorique, 41,42. 61
Acides phosphoriques (caractères distinctifs des), 42. 66
Acide oxalique, 174 . . 226
Acide picrique, 184 . . 240
Acide pyroligneux, 164 . 209
Acide sulfhydrique, 22, 23, ... 34
Acide sulfovinique, 154 . 197
Acide sulfurique, 27,28 . 41
Acide stéarique, 176 . . 230
Acide tartrique, 182 . . 236
Acide urique, 162 . . . 220
Air atmosphérique, . . 33
Air dissous dans l'eau, 21. 32
Alambic. 155
Albuminate alcalin, 188. 257
Albumine, 187 253
Alcool allylique, 181 . . 235
Alcool éthylique, 152. . 194
Alcool méthylique, 170 . 217
Alcool obtenu par la distillation de la bière, 153 196
Alcool ordinaire, 152. . 194
Alcool sodé, 162 . . . 207

Digitized by Google

Aldéhyde acétique, 163 . 207
Albuminate de potassium, 121 144
Alumine, 121 144
Aluminium 144
Aluminium (caractères des sels d'), 124 . . . 147
Alun de chrome, 15 . . 25
Alun de chrome, 127 . . 149
Alun, 121. 144
Alun calciné, 121 . . . 144
Alun de roche, 121. . . 144
Amidon, 146. 186
Ammoniaque, 31, 32 . . 46
Ammonium, ... 101
Ampoules scellées. . . 195
Analyseur . . . 153. 170
Anhydride carbonique, 50 78
Anhydride chromique, 126 149
Anhydride sulfureux, 26 40
Antimoine (caractères des solutions d'), 43 . 67
Appareils à boules . . 180
Appareils à boules de Lebel 170
Appareil à déplacement 121 134
Appareil de Marsh, 36 . 52
Argent, ... 133
Argent pur, 113,114 . . 134
Aspirateur simple. . . 192
» *double* . . 192
Azotate d'ammonium, 76 102
Azote, 30. 45
Azoture d'acétyle, 167 . 214

B

Bain-marie. . . . 145148
Ballons tubulés, 170,174,177
Ballons, . . . 120,130,147
Ballons Durand . . . 177
Balance 52
Bassines,. . . 119,126,146
Bases (Recherche des) 141 165
Bec Bunsen. 8,84
» » *groupés* . 87
» *Berzélius* 87
» *ordinaire* 8
» *en papillon* . . . 8
Benzine, 184. 240
Bibromure d'éthylène, 158 203
Bicarbonate de calcium, 88 111
Bicarbonate ferreux, 135 158
Bicarbonate de sodium, 73 98
Bichlorure d'éthylène, 157 201
Bichlorure éthylénique, 157 201
Bichlorure de mercure, 119 140
Bichromate de potassium, 125. 149
Bière, 153. 196
Bismuth (caractère des solutions de) 44 . . . 69
Bisulfite de potassium, 66 91
Blanc de zinc, 98 . . . 119
Bloc de fonte 196
Bouchons (*ajustage et percement*) 29
Brai, 184. 240
Bromure de potassium, 58 87

Digitized by Google

Bromures (caractères des). 59 88
Bromure d'argent, 115 . 136
Broyage 40
Burettes 70

C

Calcination 106
Calcium, ... 110
Calomel, 119. 140
Caillot du sang, 187 . 253
Carrelet 133
Capsules . .103-118-126 146
Carbamide, 173. . . . 225
Carbonate d'ammoniaque, 79. 104
Carbonate de baryum, 83 107
Carbonate de calcium, 88 111
Carbonate ferreux, 135 . 158
Carbonate manganeux, 130 152
Carbonate de plomb, 104 125
Carbonate de potassium, 51 81
Carbonate de sodium, 73 98
Carbonate de zinc, 99 . 120
Carbonates (réactions caractéristiques des), 52. 82
Carbone, ... 75
Carbonisation 106
Caséine, 188. 256
Caséine artificielle, 188 . 256
Caséine végétale, 188. . 258
Cavalier milligramme . 58
Cellulose, 151 192
Cellulose nitrée, 151 . . 192
Céruse, 104 125
Chalumeau à gaz . . . 10
Chalumeau Schösing, . 92
Chapiteau 155
Chauffage à l'alcool . 73
Chauffage au charbon de bois et au coke . . 77
Chauffage au gaz . . . 83
Chauffage des tubes sous pression 195
Chausse d'Hippocrate . 134
Chaux éteinte, 87 . . . 110
Chaux vive, 87 110
Chlorate de calcium, 89. 112
Chlorate de potassium, 54 84
Chlorates (réactions caractéristiques des), 55 85
Chlore, 5, 6 10
Chlorhydrate d'ammoniaque, 75 101
Chloroforme, 169. . . 216
Choix de verre. . . . 7
Chlorure d'ammonium, 75, 101
Chlorure d'aluminium, 123. 147
Chlorure d'argent, 114 . 135
Chlorure de baryum, 82 107
Chlorure de calcium, 50 79
Id., 89 112
Chlorure de chaux liquide, 25. 38
Chlorure de chaux solide, 25 39
Chlorures décolorants, 25 38
Chlorure cuivreux, 108. 128
Chlorure cuivrique, 108. 128
Chlorure d'éthyle, 159 . 204
Chlorures d'éthylène chlorés, 157 201
Chlorure ferreux, 134 . 158
Chlorure ferrique, 136 . 159
Chlorures de méthyle, 168 215
Chlorure de méthyle bichloré, 169 216

Digitized by Google

Chlorure de magnésium, 95 117
Chlorure manganeux, 129 152
Chlorure mercureux, 119 140
Chlorure mercurique, 119 140
Chlorure de nickel 139. 163
Chlorures d'oxides, 22 . 30
Chlorure de phosphore, 37 55
Chlorure de potassium, 14 24
Id., 56 86
Chlorure stanneux, 46 . 72
Chlorures (réactions caractéristiques des), 57 86
Chondrine 189 . . . 258
Chromate de plomb, 103 124
Chrome 148
Chrome (réactions des sels de) 128 150
Cinchonine, 186 . . . 249
Cloche à gaz 189
» *à bouton* . . . 189
» *tubulée* . . . 189
» *à robinet* . . . 189
» *à transvaser*. . 189
Col 155
Colcothar, 29 45
Colle forte, 189 . . . 259
Collodion, 151. . . . 193
Concassage. . . . 39
Condensation des vapeurs , , ... 163
Condenseur de Liebig.
Condenseur 153
Cône sublimatoire . . 105
Contrepoids 62
Contusion 39
Cornues tubulées . . 176
Cornues, 103,146,159, ... 160,174,176
Corps gras neutres 176. 230
Coton poudre, 151 . . 192
Coupellation, coupelle . 109
Courbe de solubilité . 116
Cristallisation par fusion 101
Cristallisation par solution 124
Cristallisation par sublimation 102
Cristallisation par voie humide 125
Cristallisoir 146
Cristaux des chambres de plomb, 27 . . . 42
Cristaux efflorescents . 128
Cucurbite, 96 155
Cuivre, 127. 192
Cuve hydrargyro-pneumatique 188
Cuve hydropneumatique 187
» *pneumatique* . . 185
» *à eau*. 187
» *à mercure* . . . 188
Creusets d'argent . . 99
» *brusques* . . 99
» *de fer* . . . 96
» *de platine* . . 98
» *de plombagine* 98
» *de porcelaine*. 98
» *de terre*. . . 96
Cyanogène, 183 . . . 239
Cyanure de mercure, 183, 239
Cyanure de potassium, 183. 239

D

Décantation 131
Décoction 124
Déplacement (*app.*) . . 121
» *d'air* . . 185
Dessication, . . . 144,148

Digitized by Google

Dessication des gaz . . 179
Dextrose, 143, 147, 187,183
Diastase, 153 196
Dissolution. 114
» *des gaz* . . 193
Dissolvants. 115
Distillation sèche du bois, 164 209
Distillation sèche de la houille, 184. . . . 248
Distillation au bain-marie 155
Distillation par entraînement 166
Distillation fractionnée. 168
» *sèche*. . . 153
» *simple* . . 153
» *à reflux*. . 166
Division mécanique des corps 37
Double pesée. . . . 61
Dosage de l'urée, 162 . 220

E

Eau (analyse de l'), 19 . 28
Eau (synthèse de l')17,18 26
Eaux naturelles . . . 29
Eau potable 29
Eau de crtstallisation . 128
» *d'hydratation* . . 128
» *d'interposition*. 127
» *mère* 126
Eau pure, 20 30
Eau pure(caractères de l') 31
Eau de baryte, 84 . . 108
Eau de chaux, 87 . . 110
Eau de Javel, 25 . . . 38
Eau de Labarraque, 25. 38
Eau forte, 39, 40, . . 58,59
Eolypile. 76
Emplâtre simple, 176 . 230
Encre noire, 185 . . . 248
Entonnoir ondulé . . 137
» *strié*. . . 137
Eprouvette. 189
Eprouvette graduée. . 70
Eprouvette de Dumas. 180
Eprouvette à dessécher 180
Epuration des gaz . . 179
Esprit de bois, 170 . . 217
Esprit de vin, 152 . . 194
Essence artificielle de rhum, 171 219
Etain (caractères des solutions d') 47 . . . 73
Ether acétique, 166. . 213
Ether amyl-nitreux, 175 229
Ether chlorhydrique,159 204
Ether formique, 171. . 219
Ether iodhydrique, 160. 205
Ether ordinaire, 155 . 198
Ether sulfurique, 155 . 198
Ether stéarique, 179 . 234
Ether trinitique de la glycérine, 180 , . . 234
Ethylate de sodium, 162 207
Ethylène, 156. . . . 200
Ethylènes chlorés, 157. 201
Etuve à air. 150
» *de Gay-Lussac* . 149
Evaporation 143
» *à siccité* . 148
Exactitude d'une balance 54
Exsicateur. 151
Extrait de Saturne, 104 125

F

Fécule, 144. 184
Fer . . . . , . . 156
Fermentation du glucose 152. 194

Digitized by Google

Ferrocyanure de potassium, 183 239
Fibrine, 187 253
Filtration 133
Filtre. 133
Filtre plat 136
Filtre uni 136
Filtre à pli 138
Filtre-presse 139
Filtration rapide. . . 139
Flacon Durand . . 175,180
» *de Woolf* . . 175,180
Flacon ordinaire 105,120,180
Fioles à medecine . 105, 110
Foie de soufre, 62 . . 89
Fonte, 133 157
Formène, 168 215
Formiate d'éthyle, 171 . 219
Formiate de plomb, 170 217
Fluorure de silicium, 45 70
Fondant. 121
Forgè maréchal . . . 81
Fours à vent 80
Fourneau à tirage forcé 81
Fourneau à tirage naturel 78
Fourneau à manche . 78
» *à moufle* . . 79
» *à reverbère* . 78
» *de calcination* 78
» *de coupellation* 79
Four Forquignon et Leclerc 91
Fourneau Schlösing. . 92
» *de Mitscherbich* 81
» *de Sefström* . 81
Fourneau suédois . . 81
Fourneau Perrot . . 89
Fromage 83
Fulmicoton, 151 . . . 192
Fusion aqueuse . . . 95
» *ignée* 95

G

Gangue 112
Gaz hilariant, 38. . . 57
Gaz des marais, 168. . 215
Gaz oléfiant, 156 . . . 200
Gazomètres 190
» *de Regnault* 190
Gélatine, 189 258
Globules du sang, 187 . 253
Glucose, 143, 145, . 183,185
Gluten, 146. 186
Id., 188 258
Glycérine, 176. . . . 230
Glycérine trinitrique,180 234
Gravure sur verre, 9 . 19
Grillage. 107
Grille à combustion. . 83
» *à distiller l'acide sulfurique* . . . 83
Grille à gaz 87
Grison, 168. 215

H

Hydrocarbonate de magnésium, 94 116
Hydrogène, 1, 2, 3, 4 . 5
Hydrogène autimonié,35 51
Hydrogène arsénié, 34. 51
Hydrogène bicarboné,156 200
Hydrogène phosphoré,33 49
Hydrogène protocarboné 168. 215
Hydrogène sulfuré,22,23 34
Hydroxyde d'aluminium, 122. 146
Hydroxyde de baryum,84 108
Hydroxyde de calcium,87 110
Hydroxyde cuivrique,109 129

Digitized by Google

Hydroxyde ferreux, 134. 158
Hydroxyde ferrique, 136 159
Hydroxyde manganeux, 129. 152
Hydrure de méthyle, 168 215

I

Iode, 7 15
Iodure d'argent, 115. . 136
Iodure d'éthyle, 160. . 205
Iodure de potassium, 60 88
Iodures (réactions caractéristiques) 61 . . . 88
Instruments tranchants 38
Indicateur milligr^e . . 60
Infusion 124
Incinération 107

L

Lactine, 148 188
Lactose, 148 188
Lait de chaux, 87 . . 110
Lavage des gaz . . . 179
Lavage des précipités . 142
Lampe à alcool . . . 73
Légumine, 188 . . . 258
Lévulose, 147 187
Liquation 95
Lingotière 101
Lime queue de rat . . 33
Limes et râpes . . 38
Lévigation. 47
Lut à la farine de lin . 158
» *à l'argile* 159
» *au plâtre* 159
» *à l'albumine* . . 158
» *gras* 159
Liqueur des hollandais. 157. 201
Litharge, 101 123

M

Macération. 123
Magnésium, ... 115
Magnésie, 94 116
Magnésie blanche, 94 . 116
Manganate de potassium, 131. 153
Manganèse, ... 151
Mannite, 149 189
Marteau 39
Massicot, 101 123
Matras tubulés . . . 177
Matras . . 120,130,163,175
Matras à sublimer . 103
Matières albuminoïdes, 251
Matières albuminoïdes, (réactions des) 191 . 260
Matières azotées naturelles, 190 259
Mélange réfrigérant 115,154
Mentonnière 79
Menstrues 116
Mercaptan, 161 . . 205
Mercure, ... 138
Mercure, 118 139
Méthane, 168 215
Mesurage des liquides . 67
Mesurage des gaz . . 71
Minium, 101 123
Monosulfure de potassium, 64 90
Montage des appareils. 29
Mortier 40
Moufle 79
Moufle à gaz 87
Moulage 101

N

Naphtaline, 184 . . . 246
Nitrate ammonique, 76. 102

Digitized by Google

Nitrate d'ammoniaque, 76 102
Nitrate d'amyle, 175. . 229
Nitrate d'argent, 112 . 134
Nickel, 138. 162
Nitrate de baryum, 85 . 108
Nitrate de cuivre, 106 . 127
Nitrate mercureux, 117. 138
Nitrate mercurique. 117 138
Nitrate plombique, 102. 124
Nitrate de potassium, 70 94
Nitrate d'urée, 172 . . 220
Nitrates (caractères distinctifs des), 71. . . 96
Nitrobenzine, 184. . . 240
Nitroglycérine, 180 . . 234
Nitrophénol, 184. . 240
Nourrir les cristaux . 127
Nœuds de ficelle . . . 35

O

Obturateurs 189
Opération par voie humide 114
Opération par voie sèche 73 95
Opérations pneumatiques 114
» *gazométriques* 114
» *préliminaires.* 7
Opérations sous pression 194
Osséine, 189 258
Outre de peau . . . 185
Oxalates métalliques, 226 147
Oxyde azoteux, 38. . . 57
Oxyde azotique, 39 . . 58
Oxyde cuivreux, 109. . 129
Oxyde cuivrique, 106 . 127
Id., 109 129
Oxyde de baryum, 84 . 108
Oxyde de calcium, 87 . 110
Oxyde de carbone, 48,49 76
Oxyde d'éthyle, 155. . 198
Oxyde de magnésium, 94 116
Oxyde de plomb, 101 . 123
Oxyde de zinc, 98 . . 119
Oxyde éthylique, 155 . 198
Oxyde ferrique, 136. . 159
Oxyde manganeux, 130 152
Oxyde manganoso-manganique, 130 . . . 152
Oxyde mercurique, 117. 138
Oxyde cuivrique noir, 106 127
Oxyde puce, 102 . . . 124
Oxyde rouge de mercure, 117, ... 138
Oxygène, 12,13,14,15,16 22

P

Papier Berzélius. . . 135
» *Joseph* 135
Papier à filtrer . . . 135
Papier parchemin, 151. 192
Pentasulfure de potassium, 62 89
Perce-bouchons . . . 32
Permanganate de potassium, 131. 153
Peroxyde de plomb, 102 124
Pesée par substitution . 62
Pesée. 52
Pesée des liquides et des gaz 65
Phénols, 184 240
Phosphate ammoniaco-magnésien, 96 . . . 117
Phosphate de calcium, 92 114
Pierre infernale, 112 . 134
Pissette 142
Plomb, ... 122
Poids atomiques, . . 3
Poids. 56
Polymétrie. 67

Digitized by Google

Porphyrisation . . . 49
Potasse caustique, 53 . 83
Potassium, ... 81
Polysulfure de potassium. 63 89
Précipitation . . 124, 128
Précipitant. 129
Précipité 129
Préparation des gaz . 173
Précautions pour le travail du verre . . . 11
Production de la chaleur 73
Protochlorure de mercure, 119. 140
Protoxyde d'azote, 38 57
Purification des gaz . 179
Pulpe 39
Pulvérisation. . . . 40
» *des liquides* 51
Pulvérisation par intermède 43
Pulvérisateur. . . . 51
Pyrophosphate de magnésium, 96 117
Pyroxyline, 151 . . . 192

Q

Quinine, 186 249

R

Râpes, râpure, râpage. 38
Récipient 164
» *florentin*. . 168
Réduction 110
» *par cémentation* 111
Réfrigérant 155
Régulateur de pression. 86
Réduction de l'oxyde de fer, 133 157
Recherches des bases, 141. 165
Recherche de l'élément acide d'une substance, 142 178

S

Saccharose, 147 . . . 187
Sang, 187 253
Saponification, 176 . . 230
Savons alcalins, 177. . 232
Savon de plomb, 176 . 230
Sels d'aluminium (caractères distinctifs des) 124. 147
Sels d'ammonium (caractères distinctifs des) 80 105
Sels d'antimoine (caractères distinctifs des) 43 67
Sels d'argent (caractères des) 116 136
Sels de baryum (caractères distinctifs des, 86 109
Sels de bismuth (caractères distinctifs des) 44 69
Sels de calcium (caractères distinctifs des) 93 115
Sels de chrome (caractères distinctifs des) 128. 150
Sels de cuivre (caractères distinctifs des) 111. . 131
Sels d'étain (caractères distinctifs des) 47. . 73
Sels de fer (caractères distinctifs des) 137 . 160
Sels de magnésium (caractères distinctifs des) 97 118
Sels de manganèse (caractères distinctifs des)

Digitized by Google

132. 154
Sels de mercure (caractères distinctifs des) 120. 142
Sels de potassium (caractères distinctifs des)72 96
Sels de plomb (caractères distinctifs des) 105 124
Sels de nickel (caractères distinctifs des) 140 . 163
Sels de sodium (caractères distinctifs des) 74 100
Sels de zinc (caractères distinctifs des) 100 . 121
Sel de soude, 73 . . . 98
Sel de Saturne, 104 . . 125
Sel de Seignette 182. . 238
Sel d'étain, 46. . . . 72
Sensibilité d'une balance 54
Sérine, 187. 253
Sérum, 187. 253
Serpentin 155
» *déphlegmateur* 170
Sesquicarbonate d'ammoniaque, 79 . . . 104
Sodium 98
Solution. 114
» *saturée* . . . 116
Soucoupe 189
Soufflet 10
Sources de chaleur . . 8
Stéarate d'éthyle 179 . 234
Stéarate de méthyle, 178 233
Sublimé corrosif, 119 . 140
Substances azotées naturelles (caractères des) 190 259
Sublimation 102
Sucre de fécule, 145. . 185
Sucre de lait, 148 . . 188
Sucre interverti, 147 . 187
Sucres (caractères distinctifs des) 150 . . 190
Sulfate d'aluminium et de potassium, 121 . 144
Sulfate d'aluminium, 121 144
Sulfate d'ammoniaque, 87 103
Sulfate d'ammonium, 78 103
Sulfate de calcium, 90 . 113
Sulfate de cuivre, 107 . 128
Sulfate de plomb, 103 . 123
Sulfate de potassium 68 93
Sulfate de quinine, 186. 249
Sulfate de zinc, 1. . . 5
Sulfate ferreux, 134. . 158
Sulfate monoéthylique, 154. 197
Sulfates mercureux et mercurique, 119 . . 140
Sulfates (réactions caractéristiques des) 69. . 94
Sulfhydrate ammonique 77 102
Sulfhydrate d'ammoniaque, 77 102
Sulfhydrate d'ammonium 77 102
Sulfhydrate d'éthyle, 161 205
Sulfite de potassium, 66 91
Sulfites (caractères des) 67 92
Sulfure de baryum, 81 . 106
Sulfure de calcium, 91 . 114
Sulfure cuivrique, 110 . 131
Sulfure ferreux, 134. . 158
Sulfure d'éthyle, 161 . 205
Sulfure mercurique, 118 139
Sulfure noir de mercure, 118. 139
Sulfure de plomb, 108 . 124
Sulfures (réactions caractéristiques des) 65 90

Digitized by Google

Superphosphates de calcium, 92 114
Sursaturation 117

T

Taches d'arsenic et d'antimoine (distinction des) 36 52
Tannage, 185 247
Tannin, 185 247
Tamisage 44
Tartrates métalliques, 182. 236
Terrine 146
Tèts à griller 108
Thermo-régulateur . . 86
Thermomètre (placement du) 163
Transvasement des gaz 192
Travail du verre . . 7
Trébuchets. 52
Triage 44
Triazotate de glycérine, 180. 234
Triazotine, 180 234
Trichlorure d'antimoine, 23 37
Trichlorure de phosphore, 37. 55
Trituration 40
Trompe 140
Tube (border un). . . 15
» *(couper un)* . . 14
» *cornue* . . . 162,177
» *(courber un)* . . 18
» *(effiler un)* . . . 17
» *droit à entonnoir*. 127
» *(étrangler un)* . . 17
» *(percer un)* . . . 24
» *(évaser un)* . . . 16
» *(sceller un)* . . . 19
Tube de sûreté . . . 172
» *(souffler un)* . . 21
» *(souder un)* . . 25
» *en S* 172
» *de Cloëz* . . . 180
» *en U* 168,180
» *de Cowper* . . . 189
» *de Kerr*. . . . 189
» *de Liebig* . . . 180
» *de Mohr* . . . 180
» *de Welter* . . . 172
» *de Wurtz* . . . 170
» *à soupapes sèches* 173
» *de dégagement* . 178
» *à boule* 180
» *d'essai* 130

U

Urée, 172 220
Urée artificielle, 173 . 225

V

Vases à dissolution 121,126 130
» *de Berlin* 121,130,146
» *d'Erlenmeyer* . . 121
» *gradués* 70
» *jaugés* 69
Véhicule 115
Verre (travail du) . . 7
Verre (choix du) . . . 7
Verre à pied . 121,126,130
Verre de montre . . . 140
Vermillon, 118 . . . 139
Vinaigre de bois, 164 . 209
Vitriol bleu, 107 . . . 128

Z

Zinc 119
Id., 99 120

Digitized by Google

Digitized by Google

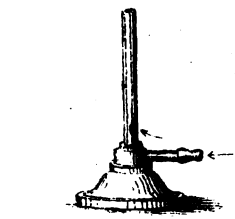
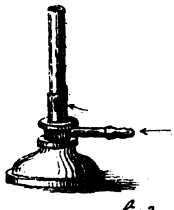
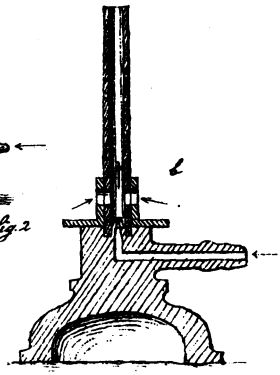
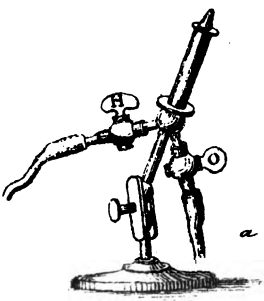


fig. 1

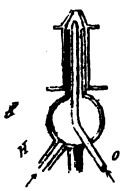


a fig. 2





a fig. 3



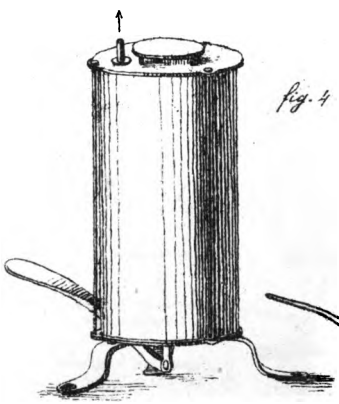
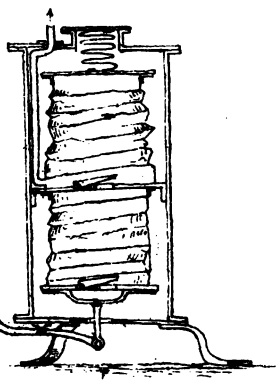


fig. 4



Digitized by Google

Digitized by Google

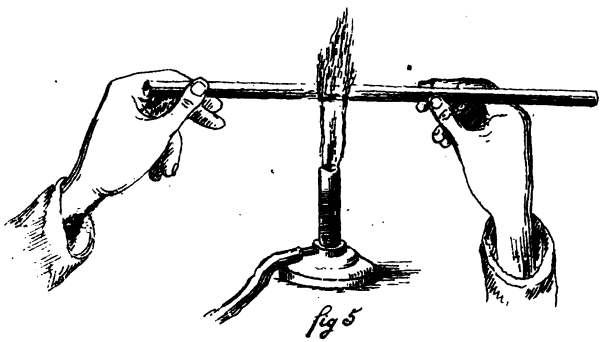
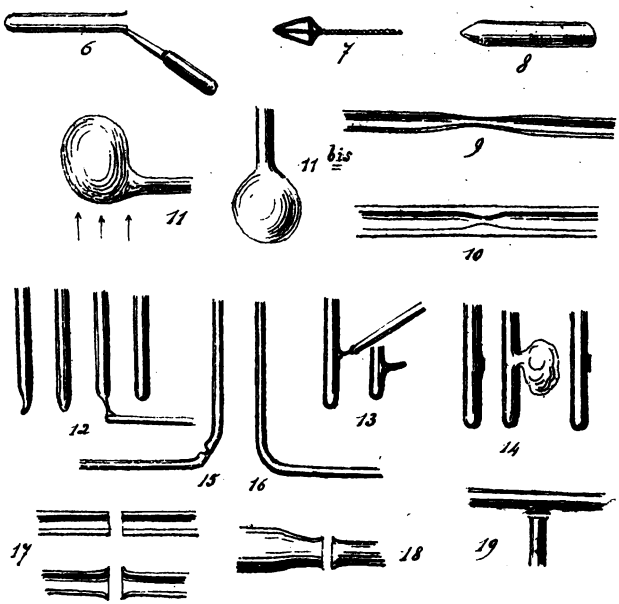


fig 5



Digitized by Google

Digitized by Google

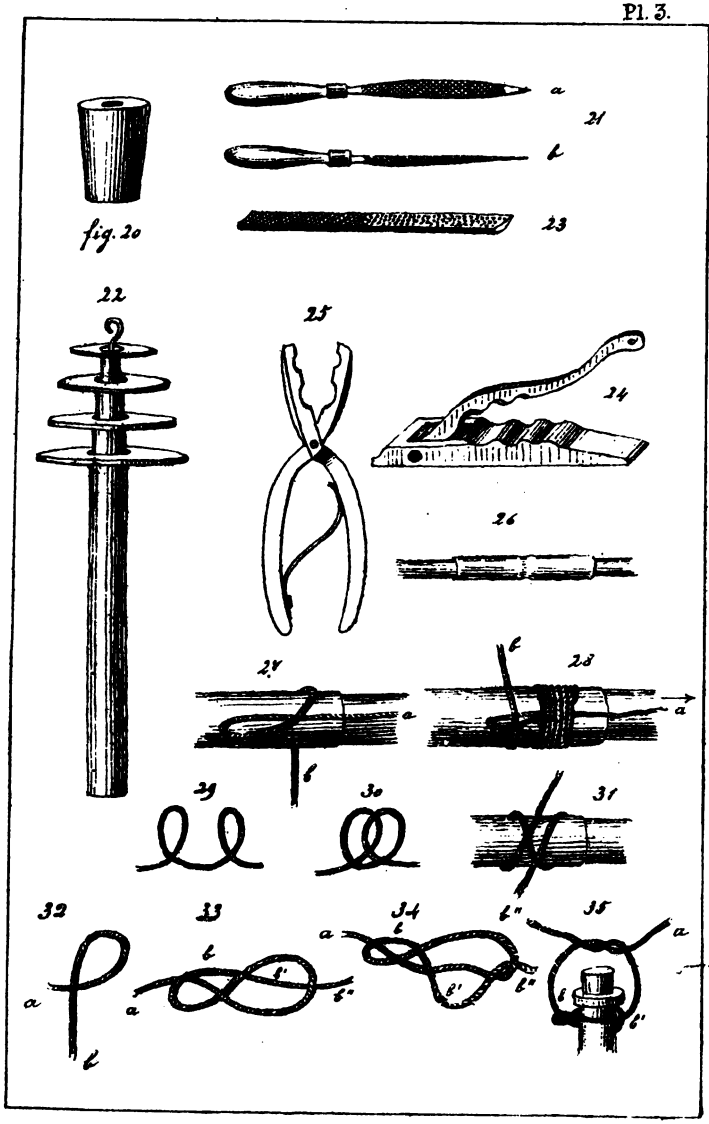
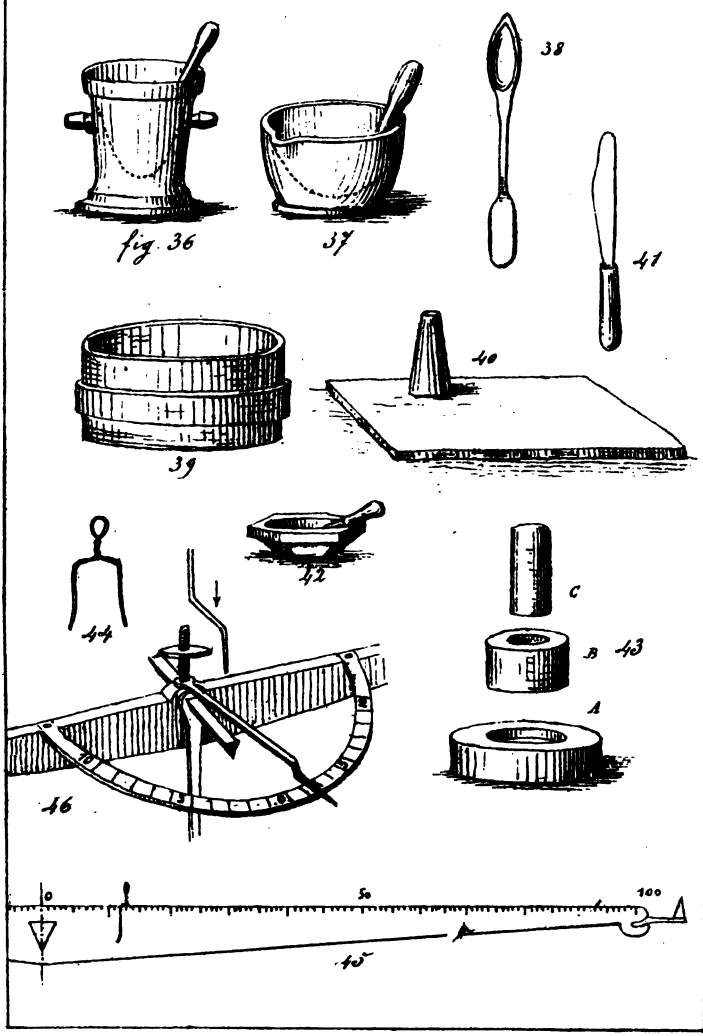


fig. 20

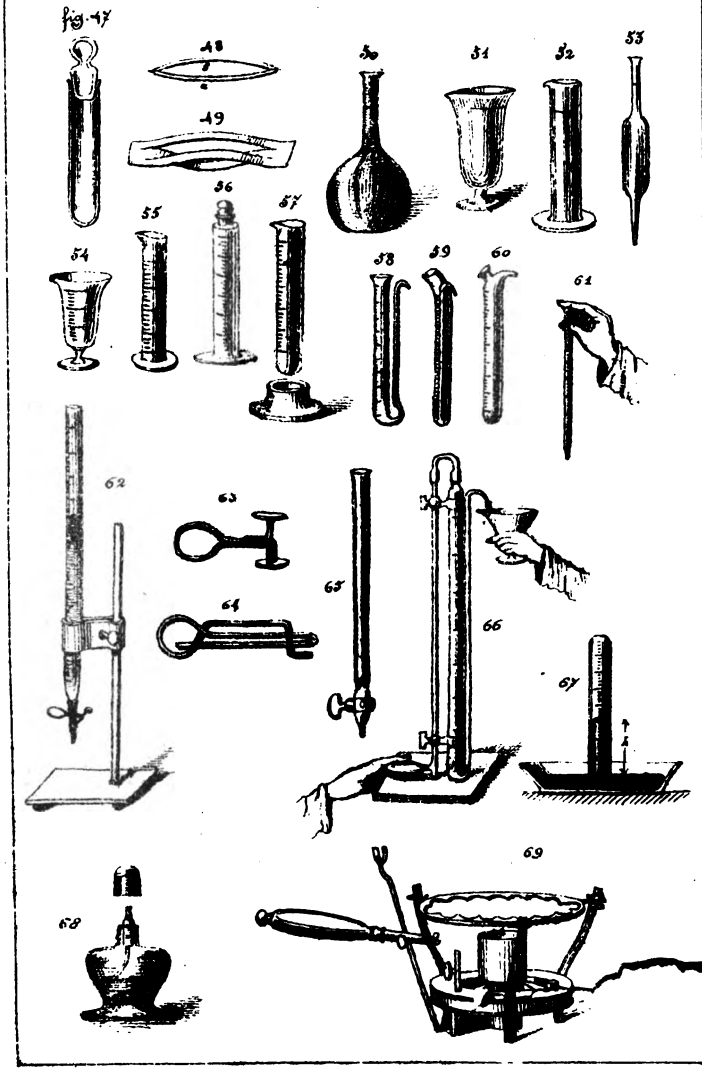
Digitized by Google

Digitized by Google



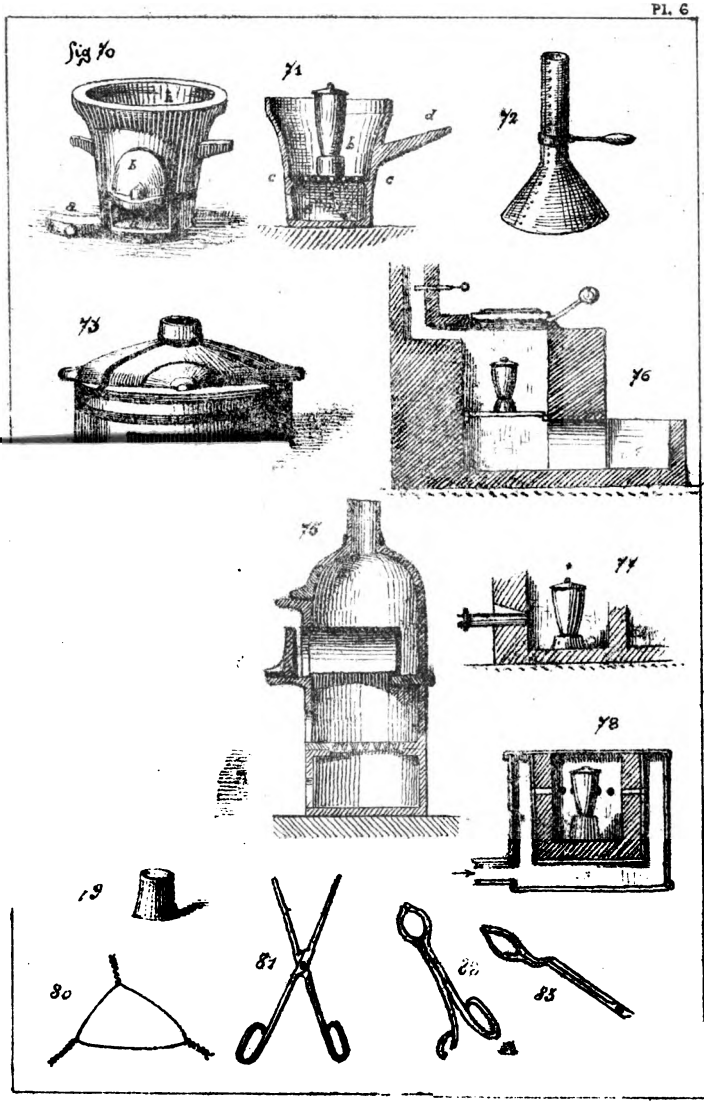
Digitized by Google

Digitized by Google



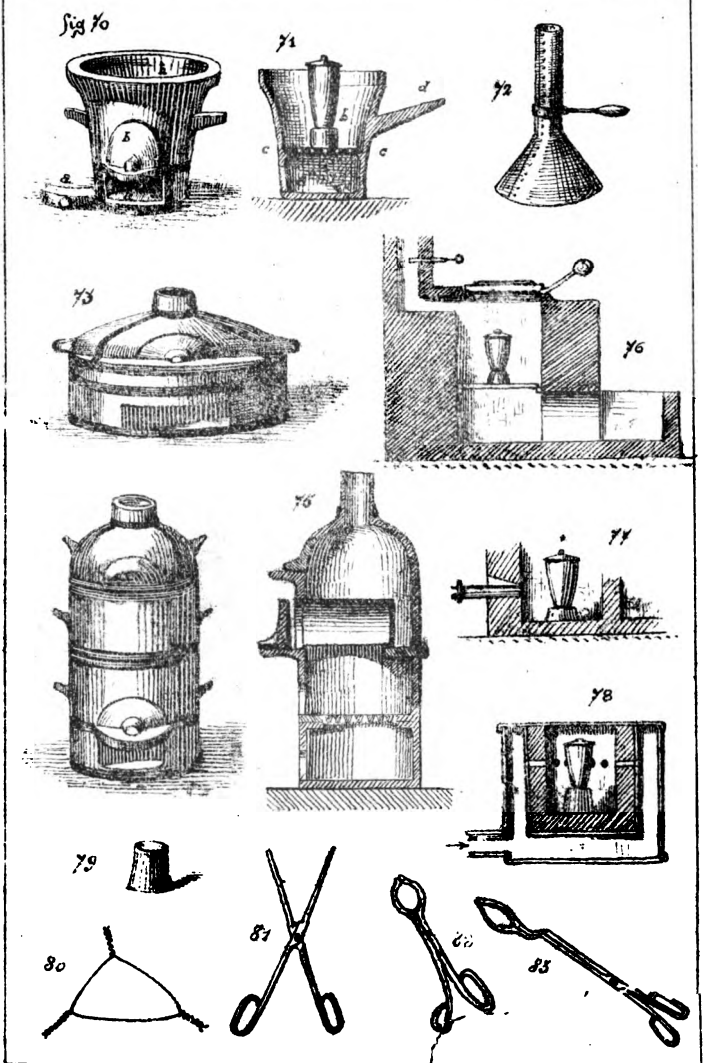
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

fig 84

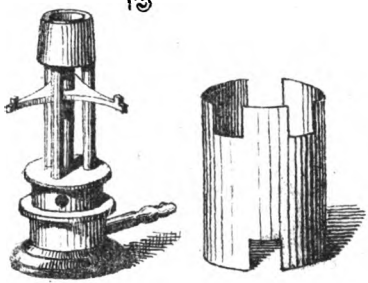
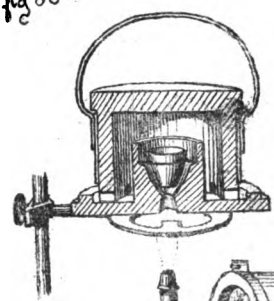


fig. 85.

fig 86



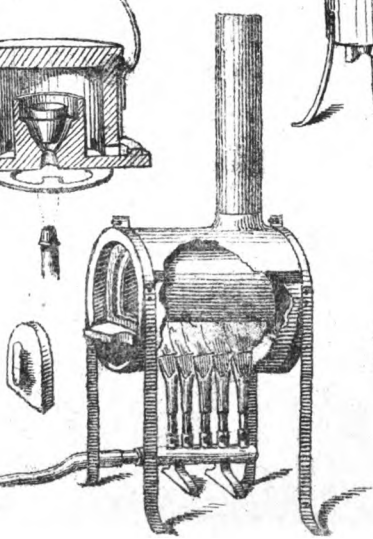
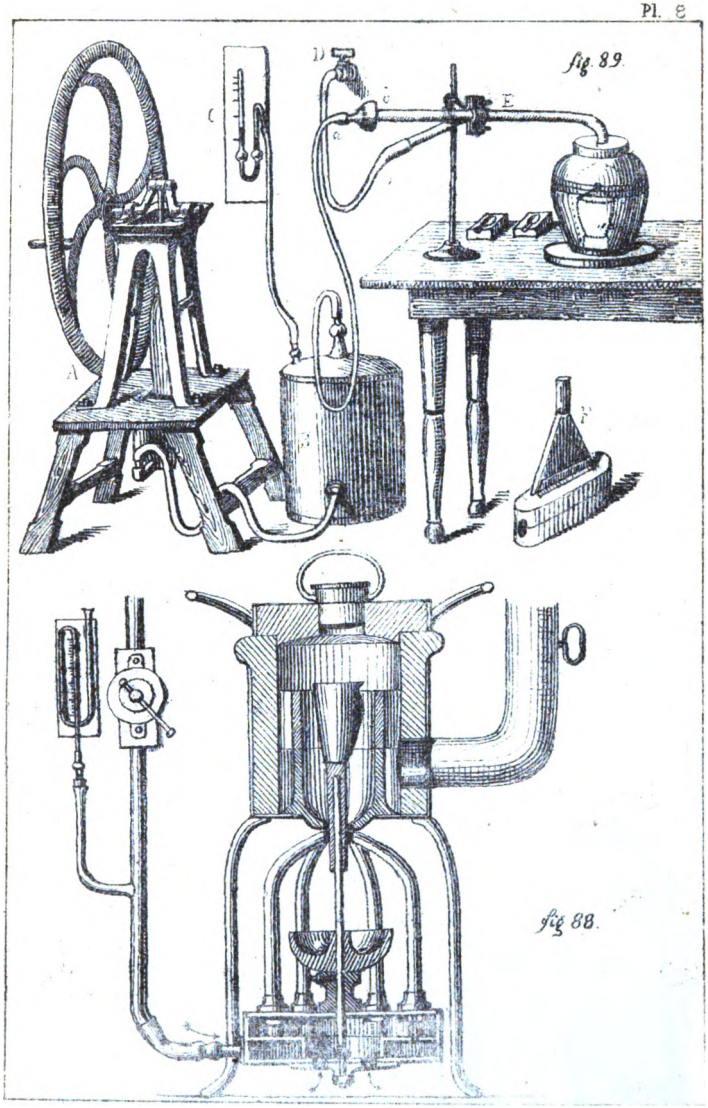


fig 87.

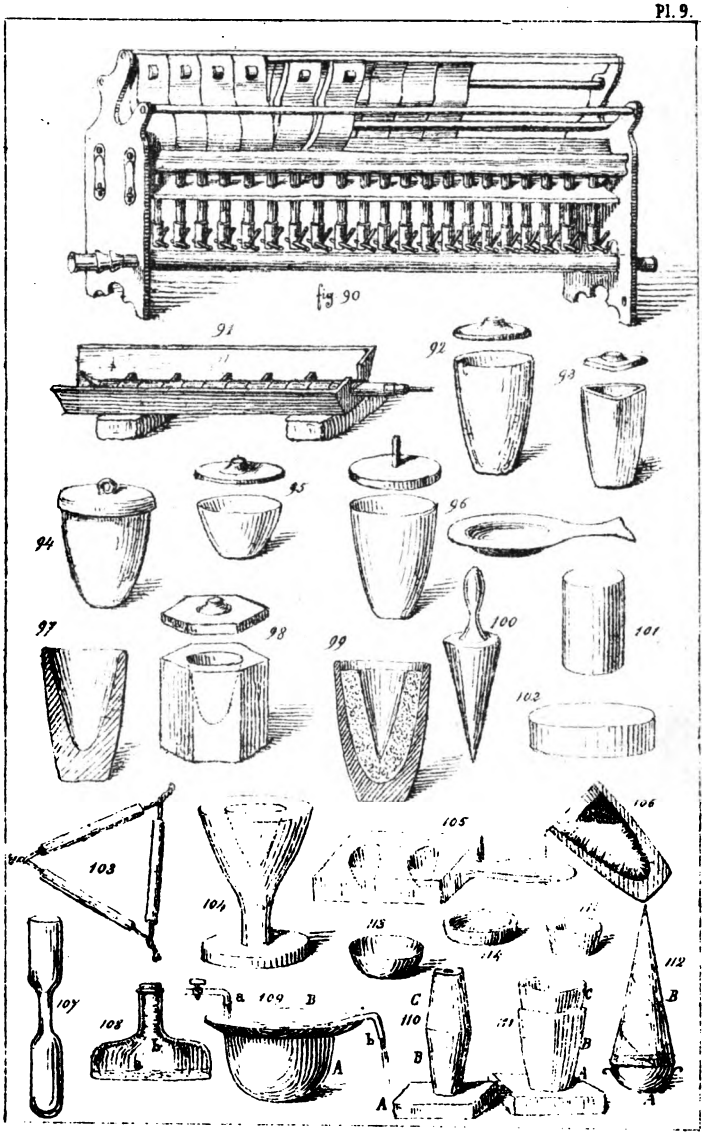
Digitized by Google

Digitized by Google



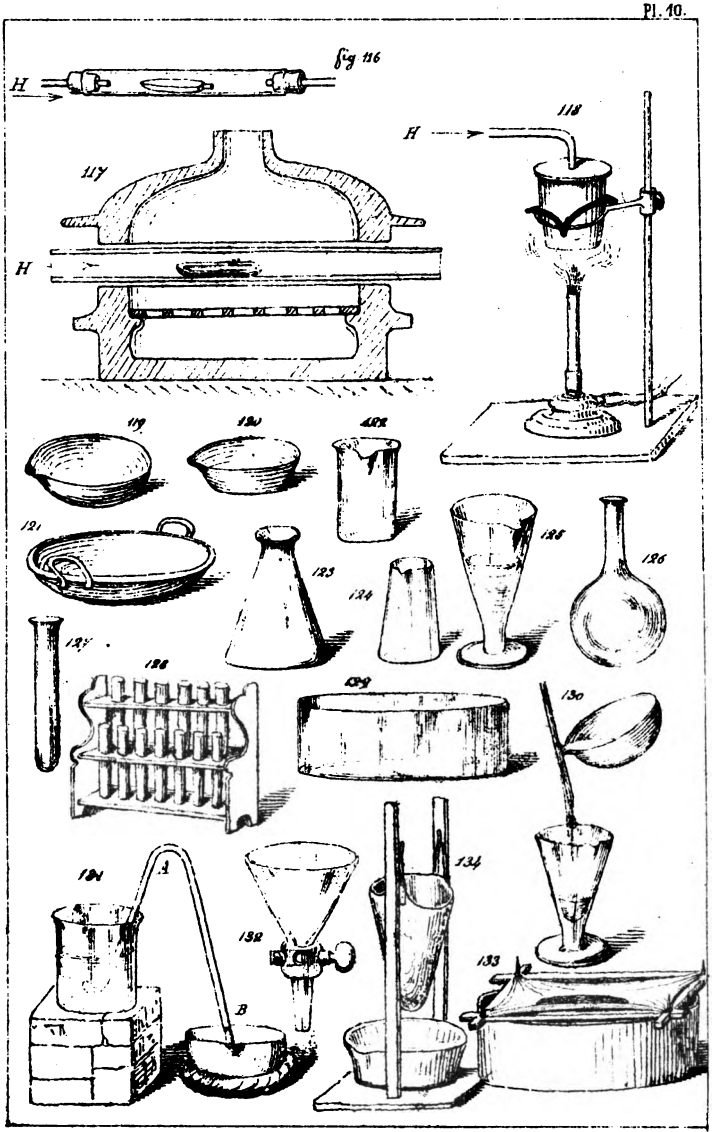
Digitized by Google

Digitized by Google



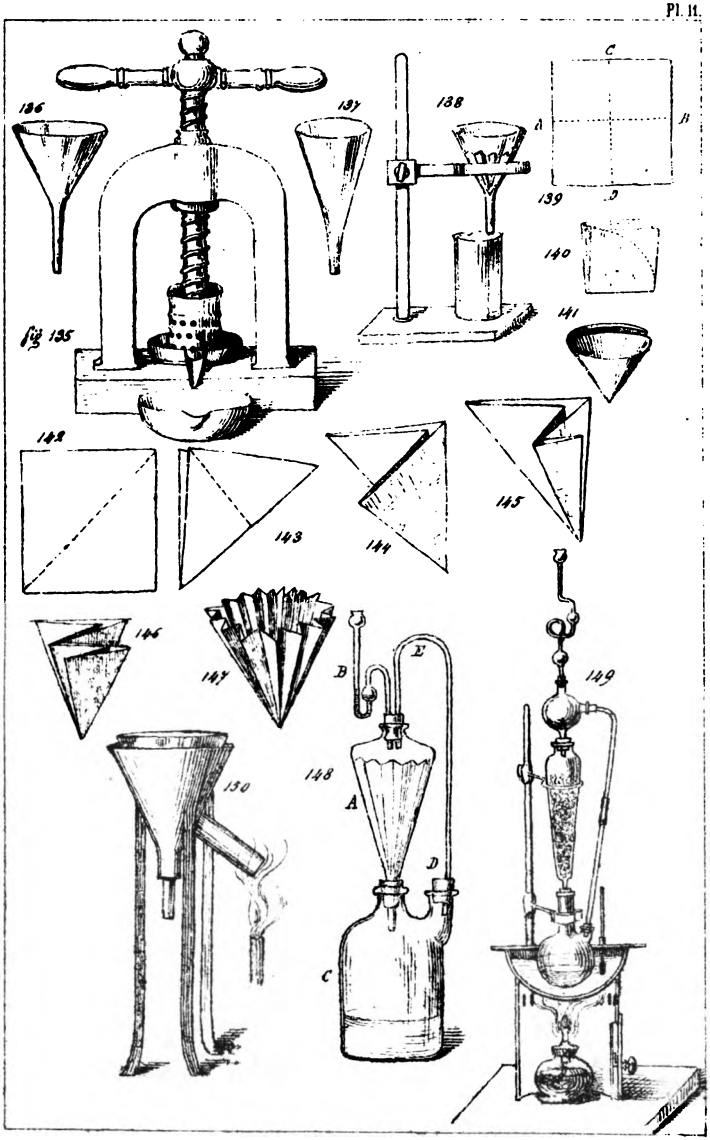
Digitized by Google

Digitized by Google



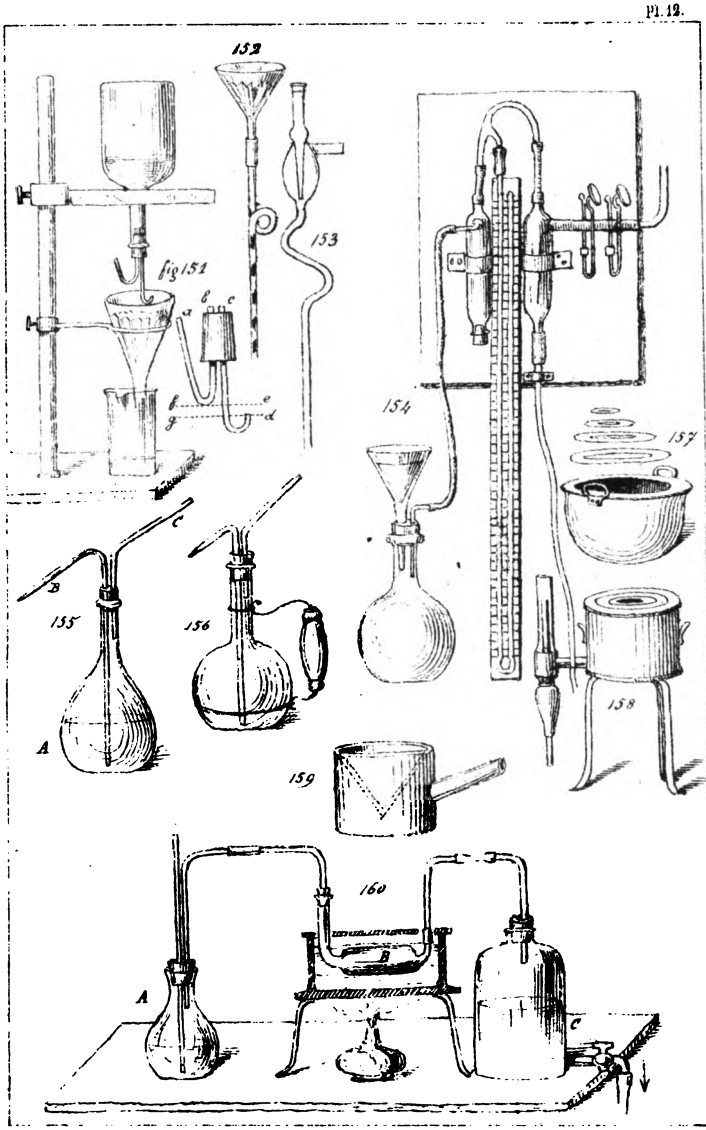
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

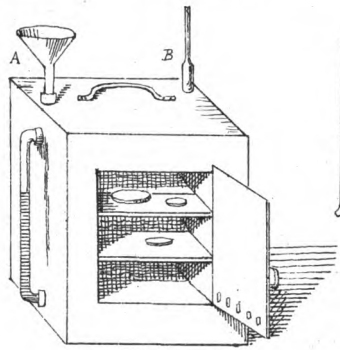
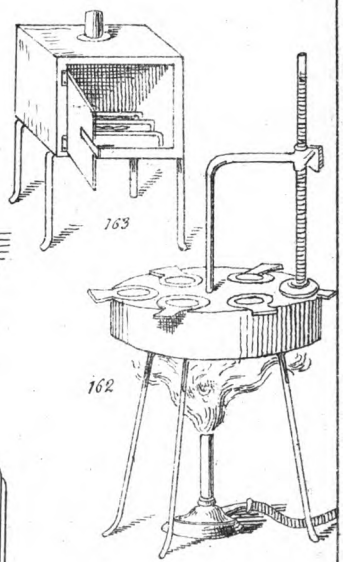
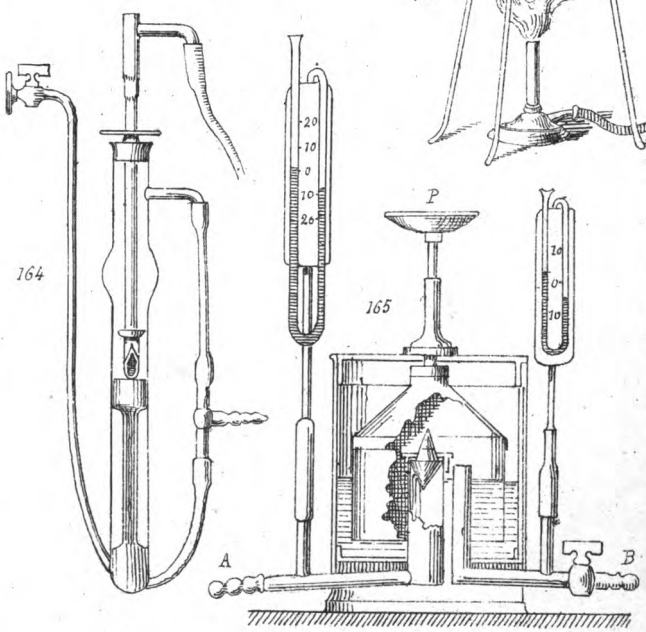


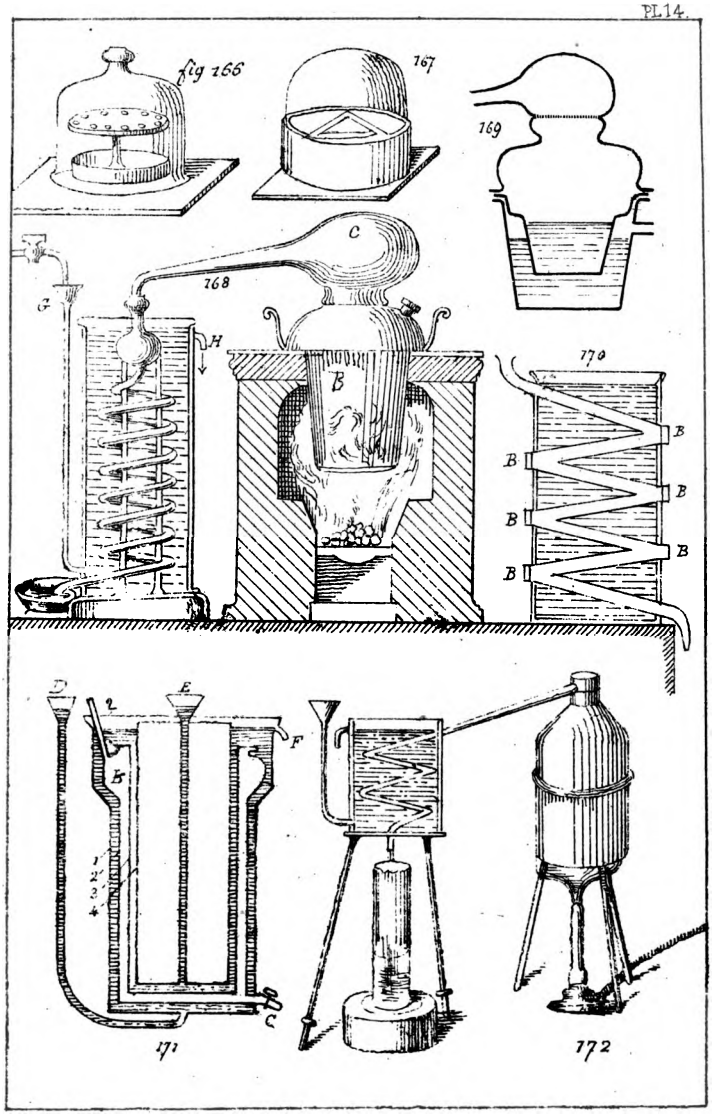
Fig 161





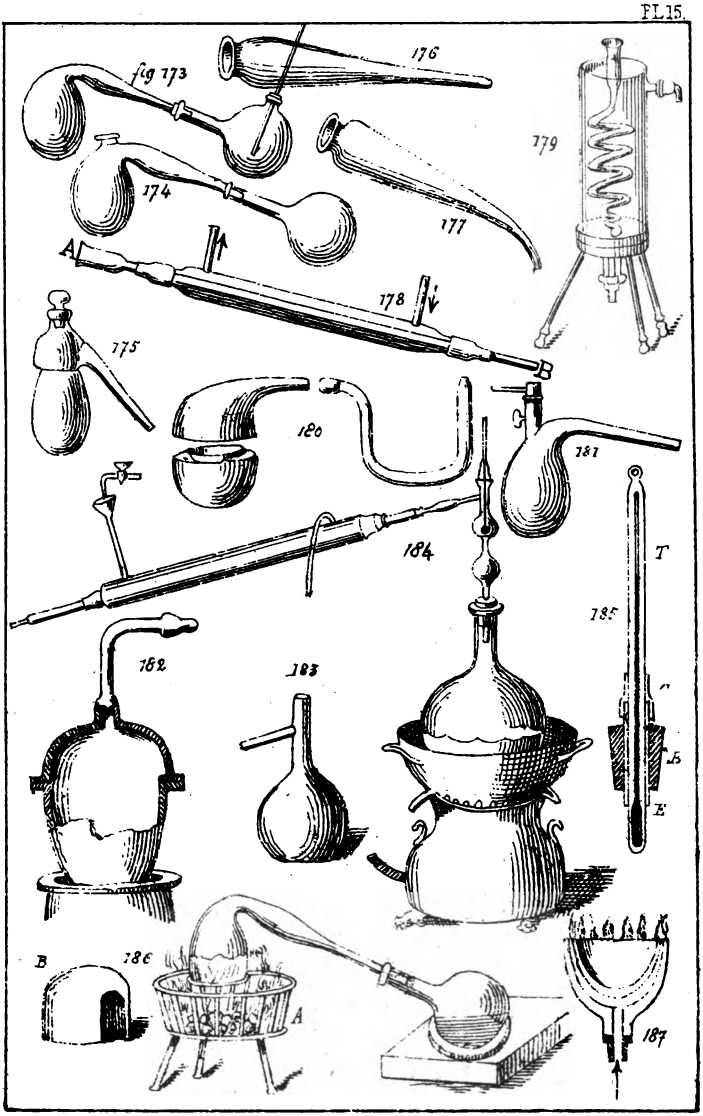
Digitized by Google

Digitized by Google



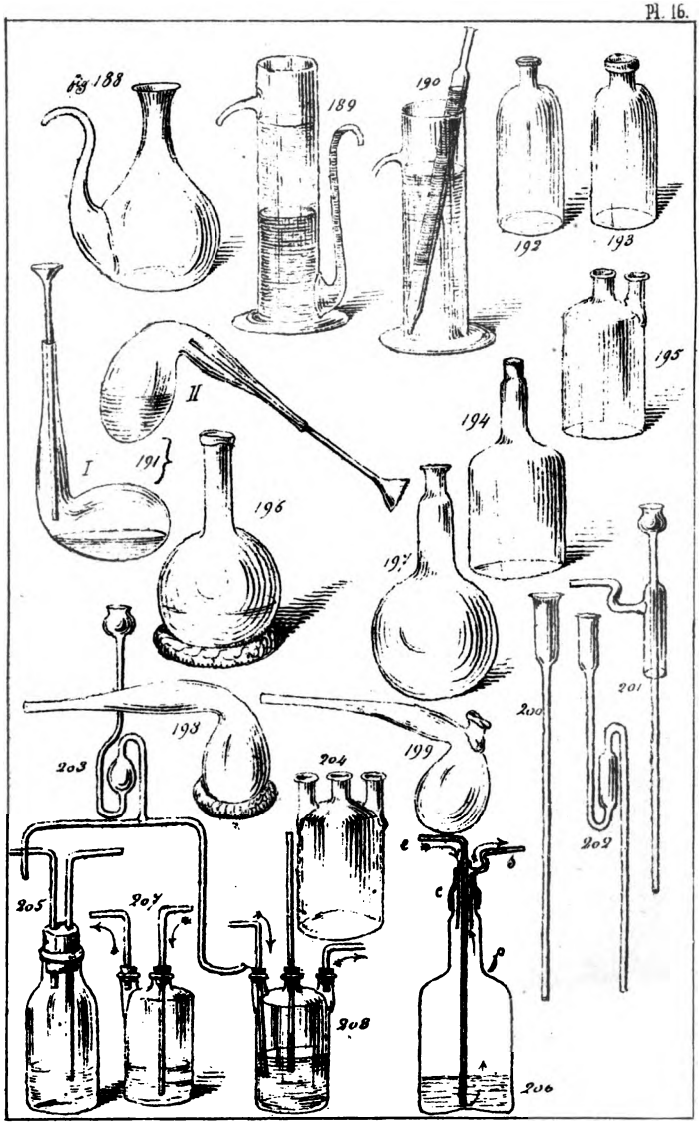
Digitized by Google

Digitized by Google



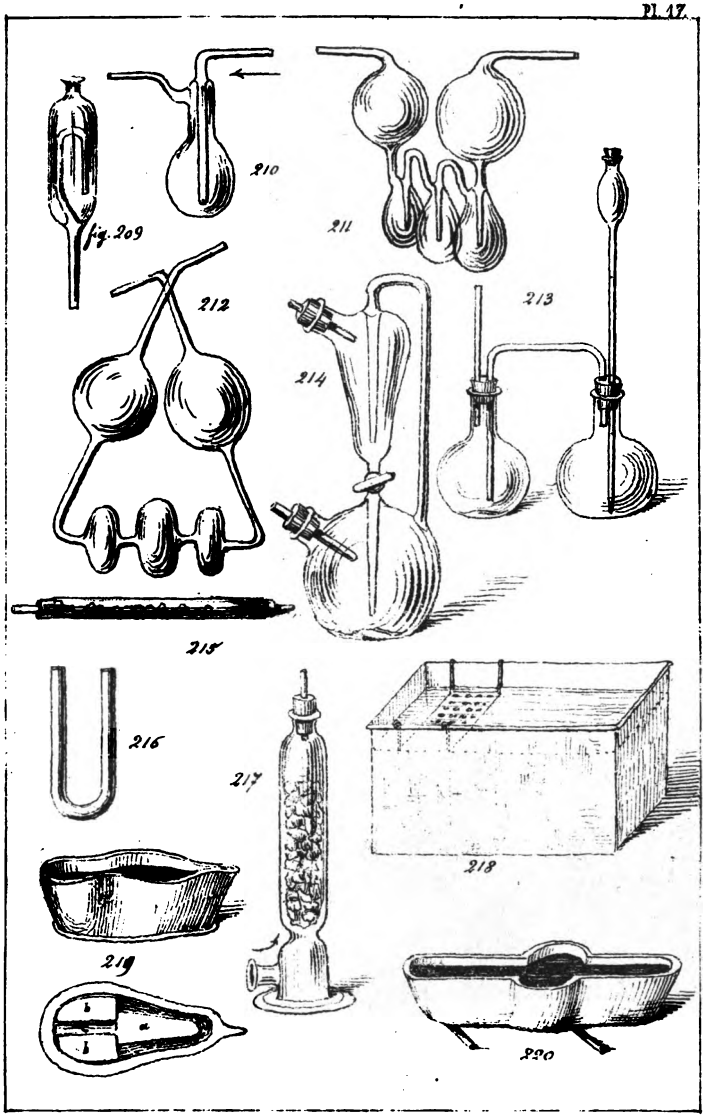
Digitized by Google

Digitized by Google



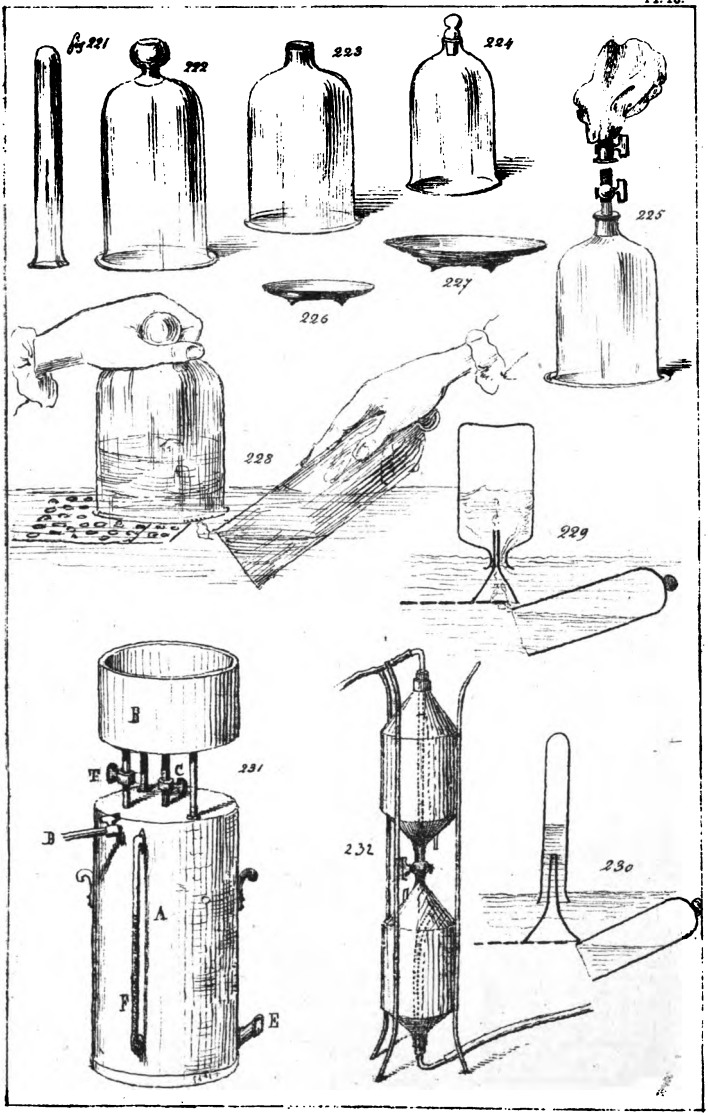
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

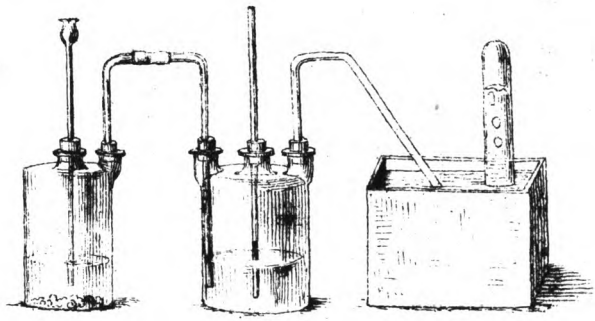
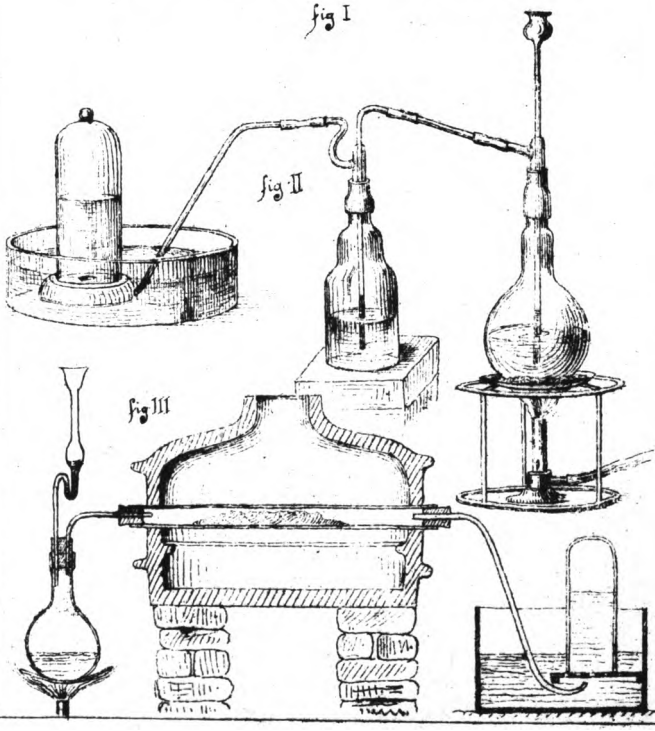
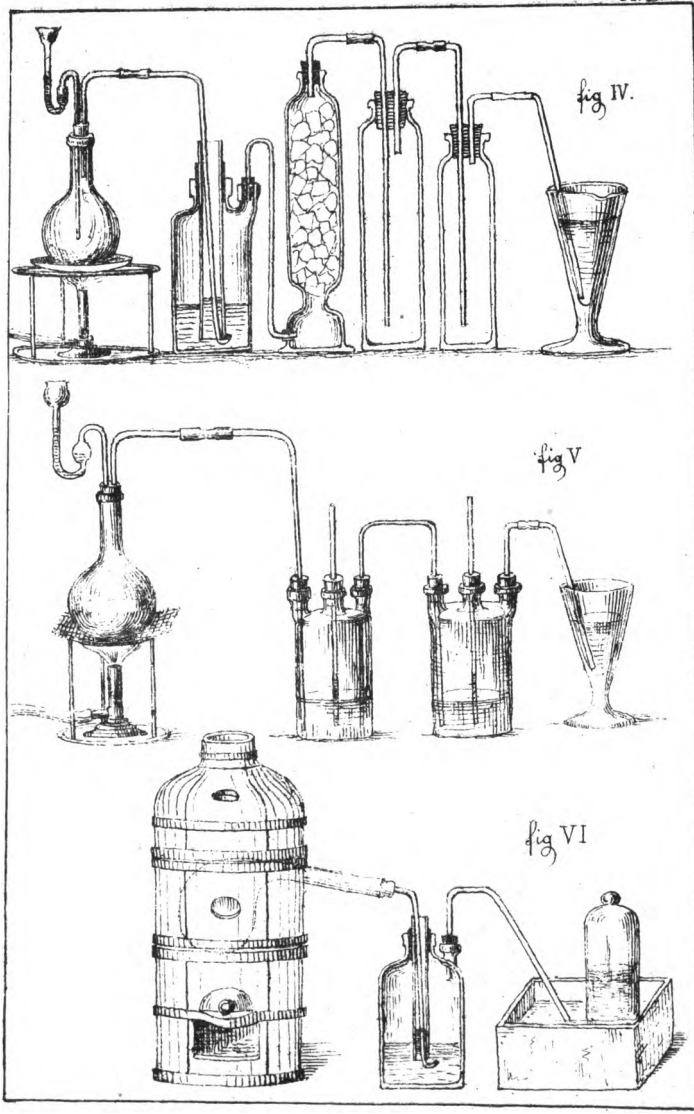


fig I



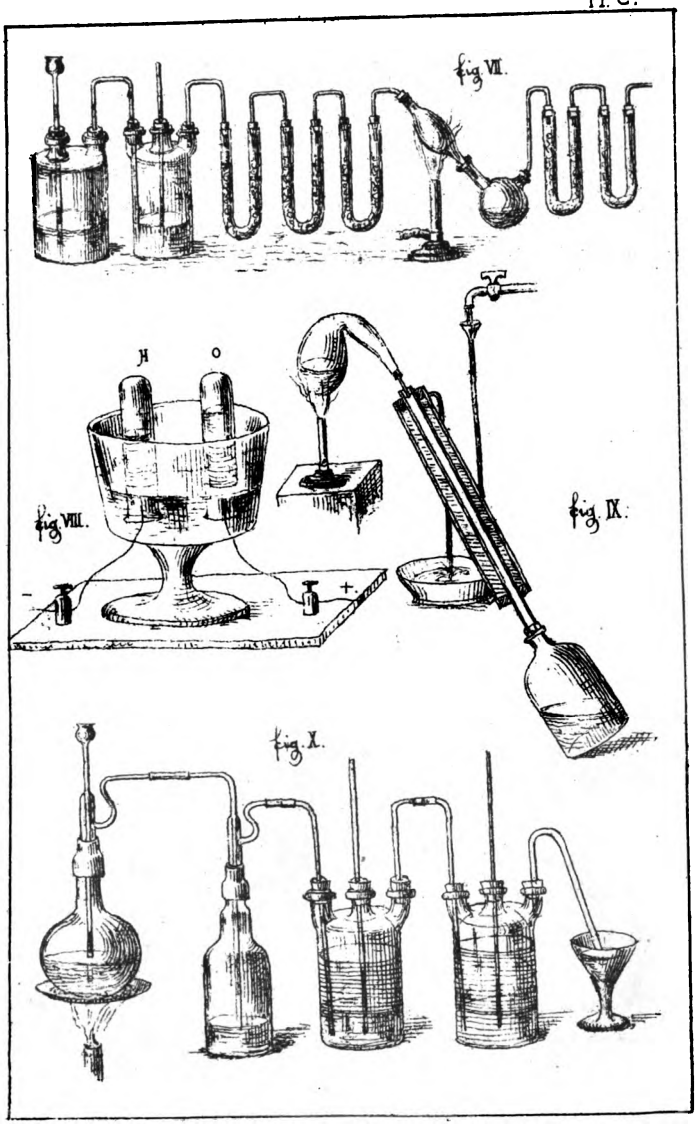
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

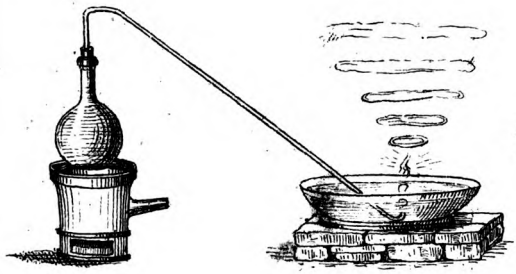


fig. XI

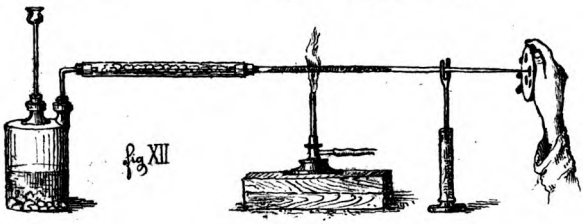


fig XII

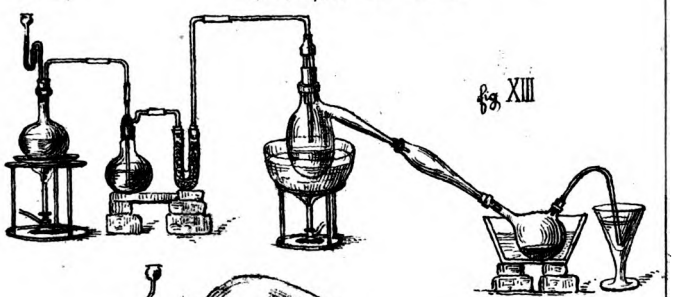


fig XIII

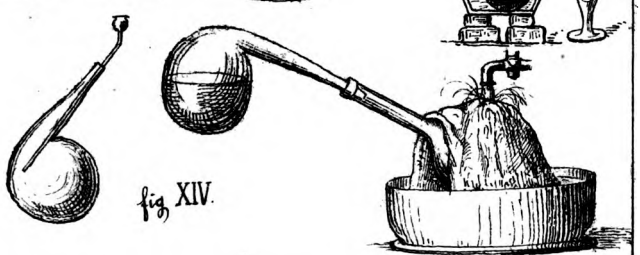
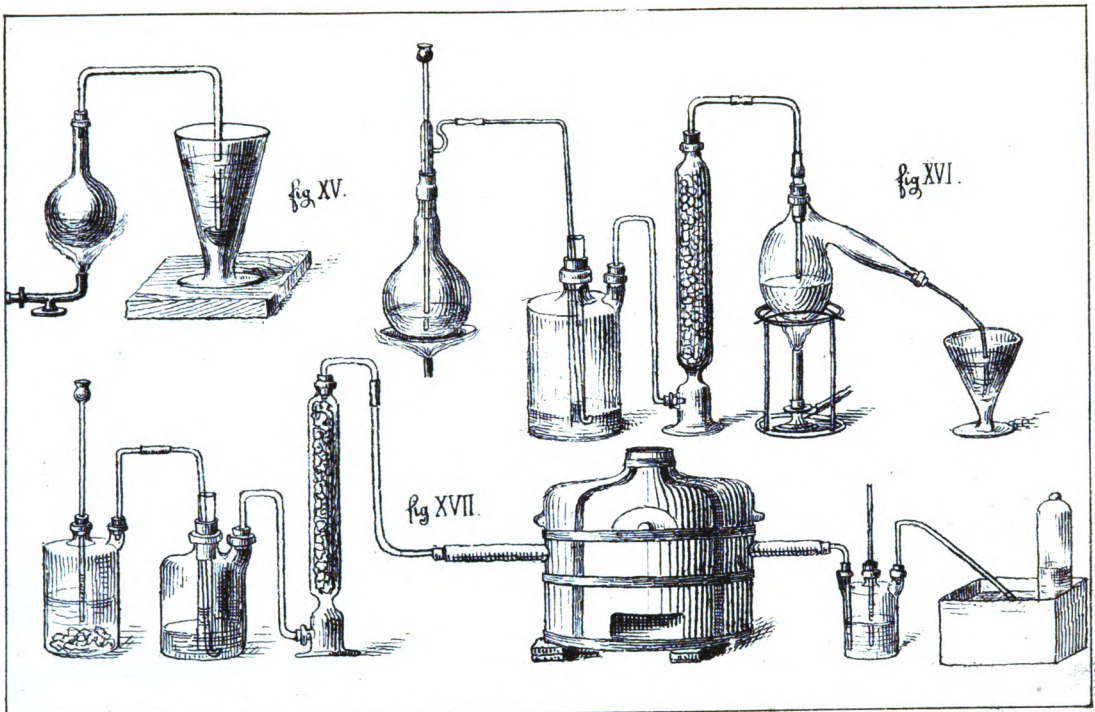


fig XIV.

Digitized by Google

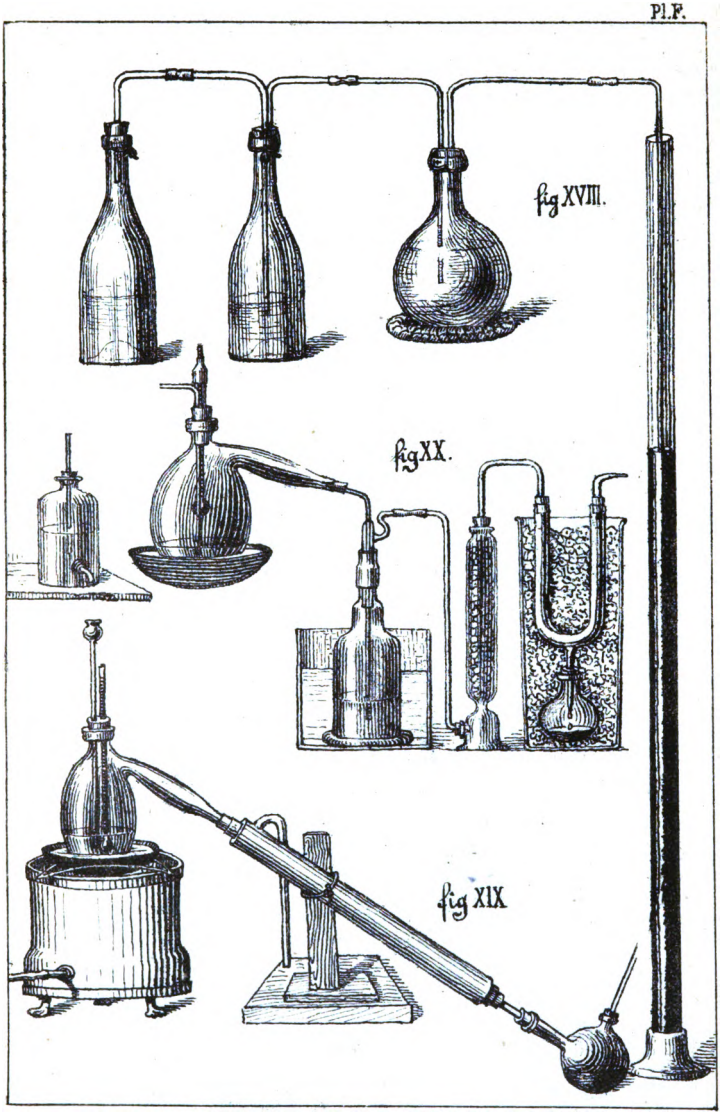
Digitized by Google



PL. E.

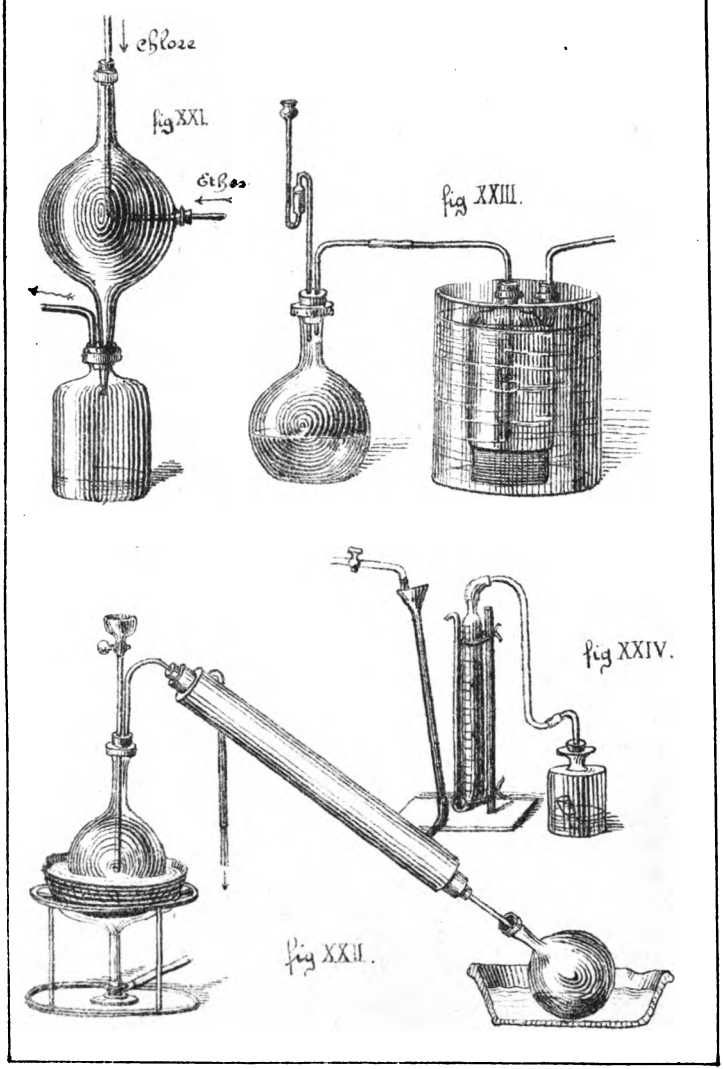
Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google



Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

DATE DUE

Digitized by Google